

Über die Entstehung einer „Backward Wave“ in einem nichtmagnetisierten, von Luft begrenzten Plasmazylinder

VON WINFRIED OTTO SCHUMANN

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 15. Dezember 1959)

I.

Die Phasennmessungen von Herrn G. BIENER [1] einem nicht magnetisierten Plasmakabel haben raschenderweise die Existenz von Backward waves, bei denen Phasen- und Gruppengeschwindigkeiten entgegengesetzte Richtung haben, in gewissen Frequenzgebieten ergeben, die nach der bisherigen Theorie nicht zu erwarten waren. Es wird in Folgenden gezeigt, daß solche Wellen möglich sind, wenn die Elektronendichte im Plasma über den Querschnitt hinweg veränderlich ist, und 2. wenn sie am Rand des Plasmazylinders nicht stetig auf Null fällt, sondern mit einem endlichen Wert plötzlich abfällt. Für einen von Luft begrenzten Plasmazylinder konstanter Elektronendichte N , bzw. konstanter Plasmafrequenz $\omega_0^2 = \frac{N e^2}{m \epsilon_0}$, ergibt sich bekanntlich, [2], die Wellenausbreitung längs des Zylinders nur im Frequenzgebiet $\omega = 0$ bis $\omega = \frac{\omega_0}{\sqrt{2}}$, wobei Phasen- und Gruppengeschwindigkeit vom Werte c bei $\omega = 0$ monoton bis auf Null bei $\omega = \frac{\omega_0}{\sqrt{2}}$ absinken. Die Welle konzentriert sich nahe $\omega = \frac{\omega_0}{\sqrt{2}}$ sehr stark auf die unmittelbare Umgebung der Grenzfläche Plasma–Luft (Grenzflächenwelle). Analog dazu ergab sich bei der Untersuchung eines geschichteten Plasmas mit verschiedenen ω_0 in den verschiedenen Schichten [3], mit der Plasmafrequenz ω_{0a} in der äußersten Schicht, daß eine Grenzflächenwelle mit $v_p \rightarrow 0$ bei $\omega = \frac{\omega_{0a}}{\sqrt{2}}$ auftritt. Die Schichten weiter im Innern haben dann in der Nähe dieser Frequenz keinen wesentlichen Einfluß, wegen der engen Konzentration der Welle auf die Grenzfläche äußerster Schicht–Luft. Allerdings hat die Welle in der Nähe von $v_p = 0$ eine relativ starke Reflexion.

Wenn man eine kontinuierliche Änderung der Elektronendichte über den Querschnitt hinweg voraussetzt, werden die Differentialgleichungen der Feldverteilung sehr kompliziert und ebenso die Grenzbedingungen Luft–Plasma. Es soll deshalb nur der einfachste Fall einer linearen Verteilung der Elektronendichte bzw. von ω_0^2 über den Querschnitt diskutiert werden, entsprechend Abb. 1 für den zweidimensionalen Fall einer Plasmaschicht der Dicke $2D$, die von einer Luftschicht der Dicke d begrenzt ist, mit $\frac{\partial}{\partial z} = 0$. Die Welle soll in der x -Richtung laufen, entsprechend $e^{i(\omega t - \gamma x)}$. Die Resonanzfrequenz $\omega_0^2 = \Omega_0^2$ der Mitte fällt linear bis auf $\omega_0^2 = \Omega_W^2$ am Rande ab. Die Frequenz ω^2 sei kleiner als Ω_W^2 , so daß die

relative DK $\epsilon \equiv 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2}$ des Plasmas durchwegs negativ ist, aber linear von der Mitte nach außen wächst. Dann ist von der Mitte $y = 0$ aus gerechnet

$$\omega_0^2 = (1 - \kappa y) \Omega_0^2 \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{1}{D} \frac{\Omega_0^2 - \Omega_W^2}{\Omega_0^2}$$

und die relative DK

$$\epsilon = 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2} = a + b y$$

mit

$$a = 1 - \frac{\Omega_0^2}{\omega^2}, \quad b = \kappa \frac{\Omega_0^2}{\omega^2} = \frac{1}{D} \frac{\Omega_0^2 - \Omega_W^2}{\omega^2},$$

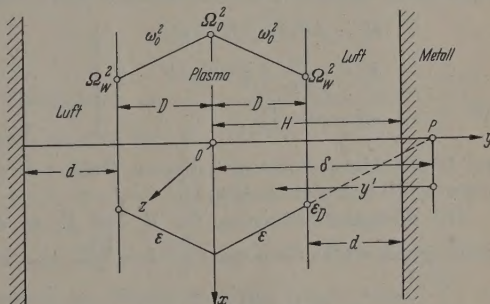


Abb. 1. Skizze der Plasma-Luft-Metallschicht

wobei $a < 0$ ist und auch überall ϵ für $\omega^2 < \Omega_W^2$. Der Punkt P , Abb. 1, auf der y -Achse, wo $\epsilon = 0$ wird, liegt bei

$$OP = \delta = D \frac{\Omega_0^2 - \omega^2}{\Omega_0^2 - \Omega_W^2}.$$

Für eine E (Tr. H.) Welle mit H_z , E_x und E_y folgt aus den Maxwell'schen Gleichungen für räumlich veränderliches ϵ , nach [3] Gl. II 1, 2, 3

$$\frac{\partial^2 H_z}{\partial y^2} - \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial y} \frac{\partial H_z}{\partial y} + \left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon - \gamma^2 \right) H_z = 0, \quad (1)$$

$$E_x = -\frac{j}{\omega \epsilon_0 \epsilon} \frac{\partial H_z}{\partial y}, \quad E_y = \frac{\gamma}{\omega \epsilon_0 \epsilon} H_z, \quad (2)$$

wobei $\frac{1}{\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial y} = \frac{b}{a + b y} < 0$ ist.

Mit der Transformation $y' = -\epsilon = \epsilon' = -a - b y$ wird aus der Differentialgleichung (1)

$$\frac{\partial^2 H_z}{\partial y'^2} - \frac{1}{y'} \frac{\partial H_z}{\partial y'} - \frac{1}{b^2} \left(\frac{\omega^2}{c^2} y' + \gamma^2 \right) H_z = 0. \quad (3)$$

wobei y' eine gegen die Achse $y = 0$ zu gerichtete Koordinate bedeutet, deren Nullpunkt $y' = 0$ bei $\epsilon = 0$, $y = \delta = D \frac{\Omega_0^2 - \omega^2}{\Omega_0^2 - \Omega_W^2}$ liegt, s. Abb. 1.

Die Differentialgleichung (3) läßt sich durch die Hankelsche Funktion erster Art mit imaginärem Argument lösen, wenn man im letzten Glied $\frac{\omega^2}{c^2} y'$ gegen γ^2 vernachlässigt, was bei großen Werten von γ^2 , für die wir uns hauptsächlich interessieren, angenähert der Fall ist. Wir setzen also

$$H_z = y' \cdot H_1^1 \left(j \frac{\gamma}{b} y' \right). \quad (4)$$

Weiterhin folgt

$$E_x = \frac{\gamma}{\omega \epsilon_0} H_0^1 \left(j \frac{\gamma}{b} y' \right). \quad (5)$$

Die Funktionen H_1^1 und H_0^1 von jz haben bei $z=0$ bzw. $y'=0$ Singularitäten, die aber außerhalb des Integrationsgebietes liegen. Beide verlaufen abhängig von $z = \frac{\gamma}{b} y'$ nach der Art abklingender Exponentialfunktionen, so daß sie bei $y=0$, $y'=-a = \frac{\Omega_0^2}{\omega^2} - 1$ bei genügend großem γ schon so klein sind, daß die dort nötigen Grenzbedingungen für die Felder, nämlich $H_z = 0$ und $E_y = 0$ in der Achse des zylindrischen Plasmas bei $y=0$ sehr nahezu streng erfüllen.

Für die Felder in dem angrenzenden Luftraum von der Dicke d ergibt sich in der üblichen Weise

$$\left. \begin{aligned} H_z &= A \cos m_0 (H - y) \\ E_x &= j \frac{m_0}{\omega \epsilon_0} A \sin m_0 (H - y) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

mit

$$m_0^2 = \gamma^2 - \frac{\omega^2}{c^2},$$

wo H der Abstand der metallischen Hülle von der Achse $y=0$ bedeutet (s. Abb. 1).

Die Stetigkeitsbedingung für H_z und E_x an der Stelle $y=D$ ergibt dann mit $\epsilon_D = 1 - \frac{\Omega_W^2}{\omega^2}$

$$-\frac{\gamma}{\epsilon_D} \frac{H_0^1 \left(j \frac{\gamma}{b} y_D' \right)}{H_1^1 \left(j \frac{\gamma}{b} y_D' \right)} = j m_0 \mathfrak{X}_g m_0 d, \quad (7)$$

wobei d die Dicke der Luftschicht ist, s. Abb. 1.

Nun ist für große $z = \frac{\gamma}{b} y_D'$ bei großem γ bekanntlich in erster Näherung (s. [3])

$$\frac{H_0^1(jz)}{H_1^1(jz)} = j \frac{8z-1}{8z+3}$$

und nähert sich mit wachsendem z dem Werte j .

Also wird Gl. (7)

$$\frac{8z-1}{8z+3} = -\frac{\epsilon_D}{\gamma} m_0 \mathfrak{X}_g m_0 d,$$

wobei für großes γ , $\gamma \gg \frac{\omega^2}{c^2}$, $m_0 \approx \gamma$, $\mathfrak{X}_g m_0 d \approx 1$ ist, so daß die Gl. (7) nur für negatives ϵ_D , d.h. $\omega^2 < \Omega_W^2$ lösbar ist. Setzt man also

$$\frac{8z-1}{8z+3} = -\epsilon_D = \frac{\Omega_W^2}{\omega^2} - 1,$$

so muß sich für sehr große z der Ausdruck dem Werte 1 nähern, d.h. ω^2 dem Werte $\frac{\Omega_W^2}{2}$ und es muß $\frac{\Omega_W^2}{\omega^2} - 1$ immer kleiner als 1 sein, d.h. es muß $\omega^2 > \frac{\Omega_W^2}{2}$ sein.

Aus dieser Gleichung folgt für z

$$8z = \frac{3\Omega_W^2 - 2\omega^2}{2\omega^2 - \Omega_W^2} \quad (8)$$

und für große z wird

$$\omega^2 \approx \frac{\Omega_W^2}{2}.$$

Mit

$$z = \frac{\gamma}{b} y_D' = \gamma D \frac{\Omega_W^2 - \omega^2}{\Omega_0^2 - \Omega_W^2} \quad (9)$$

folgt aus Gl. (8)

$$8\gamma D = \frac{3\Omega_W^2 - 2\omega^2}{2\omega^2 - \Omega_W^2} \cdot \frac{\Omega_0^2 - \Omega_W^2}{\Omega_W^2 - \omega^2}. \quad (10)$$

Voraussetzungsgemäß muß

$$z = \gamma D \frac{\Omega_W^2 - \omega^2}{\Omega_0^2 - \Omega_W^2} = \frac{1}{8} \frac{3\Omega_W^2 - 2\omega^2}{2\omega^2 - \Omega_W^2} \gg 1$$

sein, d.h. der Ausdruck gilt nur in der Nähe von $\omega^2 = \frac{\Omega_W^2}{2}$. Es muß aber nach Gl. (3) im ganzen Integrationsgebiet auch

$$\gamma^2 \gg \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon', \text{ d.h. } \gg \frac{1}{c^2} (\Omega_0^2 - \omega^2)$$

sein, und schließlich muß $\gamma^2 \gg \frac{\omega^2}{c^2}$ sein. Alle drei Bedingungen sind für ω^2 nahe $\frac{\Omega_W^2}{2}$ erfüllbar.

Nimmt man als kleinsten Wert von z , bei dem die Näherung für große z noch einigermaßen stimmt $z=2$, so folgt aus Gl. (8) $\omega^2 = \frac{\Omega_W^2}{2} \cdot 1,12$. Bis zu dieser Frequenz dürfte unsere Näherung noch gut stimmen. Die durch Gl. (10) bestimmte Welle ist eine „Backward Wave“, denn γ nimmt für $\omega^2 \approx \frac{\Omega_W^2}{2}$ mit wachsender Frequenz ab. Rechnet man $\frac{d\gamma}{d\omega}$ aus, so ergibt sich zunächst ein negativer Wert, der aber bei $\omega^2 = \frac{\Omega_W^2}{2} (3 - \sqrt{2}) = \frac{\Omega_W^2}{2} \cdot 1,6$ zu Null wird, und bei weiterer Anwachsen von ω positiv wird. Allerdings liegt dieser Wert schon außerhalb der genauen Approximation, läßt aber die Tendenz von γ erkennen. Entsprechend diesem Verlauf von γ steigt die Phasengeschwindigkeit $\frac{\omega}{\gamma}$ vom Werte Null bei $\omega^2 = \frac{\Omega_W^2}{2}$ bis zu einem Maximum, um dann wieder abzufallen, wobei gleichzeitig mit dem Ansteigen der Phasengeschwindigkeit die Dämpfung abnimmt.

Aus Gl. (10) erkennt man, daß dieser Wellentyp nur möglich ist, wenn

1. $\Omega_0^2 \neq \Omega_W^2$ ist, d.h. wenn ein Gradient von ϵ im Plasma vorhanden ist und wenn 2. ω_0^2 am Plasmarand endlich ist, $\omega_0^2 = \Omega_W^2$, bzw. wenn ϵ_D endlich ist.

II.

Eine andere Methode, um die Möglichkeit einer „Backward Wave“ zu zeigen, geht von vornherein von den Verhältnissen nahe $\omega^2 = \frac{\Omega_W^2}{2}$ aus und berücksichtigt nur die Werte von ϵ und $\frac{d\epsilon}{dy}$ in der Nähe der Plasmagrenze $y=D$, Abb. 2.

Die Differentialgleichung für H_z im Plasma (Gebiet 1 in Abb. 2) ist nach Gl. (1)

$$\frac{\partial^2 H_z}{\partial y^2} - \frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dy} \frac{\partial H_z}{\partial y} + \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon - \gamma^2 \right) H_z = 0 \quad (1a)$$

im Luftraum (Gebiet 2 in Abb. 2)

$$\frac{\partial^2 H_z}{\partial y^2} + \left(\frac{\omega^2}{c^2} - \gamma^2 \right) H_z = 0. \quad (1b)$$

löst sie angenähert durch Exponentialfunktionen

$$H_{z_1} = A e^{-m_1 y'}, \quad H_{z_2} = B e^{m_2 y'}, \quad y' = y - D$$

m_1 und $m_2 > 0$, da die Felder mit wachsendem Abstand von D bei $\omega^2 \approx \frac{\Omega_W^2}{2}$ sehr rasch abfallen.

Die Zulässigkeit dieses Ansatzes im Plasma kann sich dadurch gegeben denken, daß $\frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dy}$ als konstant gedacht wird, was z.B. der Fall ist, wenn ε

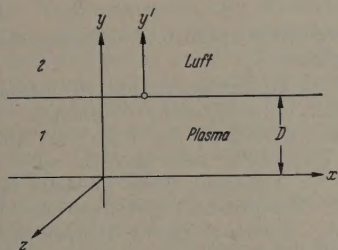


Abb. 2. Skizze der Luft-Plasma-Grenze

die Exponentialfunktion von y ist, z.B. $\varepsilon = -\varepsilon_m e^{-\kappa y}$, bei $\frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dy} = -\kappa$ wird. Die negative DK wäre dann in der Mitte am größten und würde gegen den Rand D abfallen. Wichtig sind nur die Werte nahe der Grenze $y=D$. Im letzten H_z -Glied der Gl. (1a) ist genügend großem γ^2 der Ausdruck $\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon$ wieder von geringer Bedeutung.

An der Grenze $y=D$, $y'=0$ verlangt die Stetigkeit

$$H_{z_1} = H_{z_2} \quad \text{und} \quad E_{x_1} = E_{x_2}$$

da $E_x = \frac{-j}{\omega \varepsilon_0} \frac{\partial H_z}{\partial y}$ ist, folgt

$$A = B, \quad \frac{m_1}{\varepsilon_{1D} \varepsilon_0} = -\frac{m_2}{\varepsilon_0}, \quad (11)$$

es nur für negative ε_{1D} erfüllbar ist.

Setzt man die Werte von H_{z_1} und H_{z_2} in Gl. (1a)

und (1b) ein, so ergibt sich mit $\frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dy} = -\kappa$

$$m_1^2 + \kappa m_1 + \left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_D - \gamma^2 \right) = 0.,$$

$$m_2^2 + \left(\frac{\omega^2}{c^2} - \gamma^2 \right) = 0.$$

berechnet man hieraus m_1^2 und benützt die Stetigkeitsgleichung (11)

$$m_1^2 = m_2^2 \varepsilon_D^2,$$

so erhält man schließlich für γ^2 die Gleichung

$$\gamma^4 - \gamma^2 \left\{ 2 \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\varepsilon_D}{1 + \varepsilon_D} + \frac{\kappa^2 \varepsilon_D^2}{(\varepsilon_D^2 - 1)^2} \right\} + \frac{\omega^4}{c^4} \frac{\varepsilon_D^2}{(1 + \varepsilon_D)^2} + \frac{\kappa^2}{(\varepsilon_D^2 - 1)^2} \cdot \varepsilon_D^2 \cdot \frac{\omega^2}{c^2} = 0. \quad (12)$$

Ist $\kappa=0$, d.h. $\frac{d\varepsilon}{dy}=0$, so entsteht hieraus die bekannte Gleichung für γ^2 beim homogenen Plasma

$$\gamma^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_D + 1} = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}}{2 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}}$$

(siehe z.B. [2]).

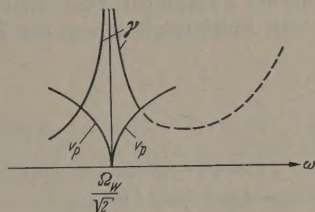


Abb. 3. Verlauf der Phasengeschwindigkeit v_p abhängig von der Frequenz bei $\omega = \frac{\Omega_W}{\sqrt{2}}$

Bezeichnet man $\frac{\omega^2}{c^2} \frac{\varepsilon_D}{1 + \varepsilon_D}$ mit a und $\frac{\kappa^2 \varepsilon_D^2}{(\varepsilon_D^2 - 1)^2}$ mit b , so wird nach Gl. (12)

$$\gamma^2 = \left(a + \frac{b}{2} \right) \pm \sqrt{ab + \frac{b^2}{4} - b \frac{\omega^2}{c^2}}. \quad (13)$$

Da nahe bei $\omega^2 \approx \frac{\Omega_W^2}{2}$, $\varepsilon_D \approx -1$, $b \gg a$ wird, so folgt hieraus als Näherungslösung für ω^2 nahe $\frac{\Omega_W^2}{2}$ mit $\frac{b^2}{4} \gg ab$ und $\frac{b^2}{4} \gg b \frac{\omega^2}{c^2}$

$$\gamma^2 \approx a + b = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\varepsilon_D}{1 + \varepsilon_D} + \frac{\kappa^2 \varepsilon_D^2}{(\varepsilon_D^2 - 1)^2},$$

wobei $\kappa \varepsilon_D = \left(\frac{d\varepsilon}{dy} \right)_D$ ist.

Man sieht, daß auch hier bei Anwesenheit eines Gradienten der DK, $\frac{d\varepsilon}{dy}$ und einer endlichen DK ε_D am Plasmarand ein neuer Wellentyp b auftritt, der zu dem „normalen“ mit a hinzutritt und ihn überdeckt. Die Welle

$$\gamma^2 \approx \frac{\kappa^2 \varepsilon_D^2}{(\varepsilon_D^2 - 1)^2}$$

hat für $\varepsilon_D = -1$, $\omega = \frac{\Omega_W}{2}$ den Wert γ^2 gleich ∞ . Aber es sind in diesem Falle positive γ^2 -Werte sowohl für größere als auch für kleinere Werte von $\omega^2 = \frac{\Omega_W^2}{2}$ möglich (s. Abb. 3).

Die Welle γ für $\omega < \frac{\Omega_W}{\sqrt{2}}$ ist eine „normale“ Welle, während für den Typ mit $\omega > \frac{\Omega_W}{\sqrt{2}}$ der Wert von γ mit der Frequenz abnimmt. Diese Welle ist also eine

„Backward Wave“, mit $\frac{d\gamma}{d\omega} < 0$, deren weiterer wahrscheinlicher Verlauf in Abb. 3 gestrichelt ist.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß auch bei einem nicht magnetisierten Plasmakabel „Rückwärtswellen“, d. h. Wellen mit v_p und v_f von entgegengesetztem Vorzeichen möglich sind. Dies ist dann der Fall, wenn das Plasma inhomogen ist und an seiner äußeren Berandung ein endlicher Wert der Elektronendichte N bzw. seiner

Eigenfrequenz $\omega_0 = \Omega_W$ vorhanden ist. Diese „Rückwärtswelle“ beginnt bei der Frequenz $\omega = \frac{\Omega_W}{\sqrt{2}}$ aufzutreten und erstreckt sich ins Gebiet höherer Frequenzen hinein.

Literatur: [1] BIENER, G.: Noch unveröffentlicht. — [2] SCHUMANN, W.O.: S.-B. der Bayer. Akad. Wiss., math. naturw. Kl. 1948, S. 255. — [3] SCHUMANN, W.O.: Z. Naturforsch. 5a, 612–617 (1950).

Professor Dr.-Ing. WINFRIED OTTO SCHUMANN,
Elektrophysikalisches Institut der T.H. München

Messung der komplexen Dielektrizitätskonstante von Seignettesalz bei der Frequenz 10 GHz in Abhängigkeit von der Temperatur und einer elektrischen Vorspannung*

Von WILFRIED JÄCKLE

Mit 15 Textabbildungen

(Eingegangen am 23. November 1959)

Liste der verwendeten Symbole

- d = Dicke einer dielektrischen Schicht
 h = Exponent für die Breite der Relaxationszeitverteilung bei einer Cole-Cole-Relaxation
 $te^{-j\tau}$ = Durchlaßfaktor einer dielektrischen Schicht
 $\epsilon_a = \epsilon'_a - j\epsilon''_a$ = relative Dielektrizitätskonstante (DK) in der kristallographischen a -Richtung (für die anderen Richtungen mit entsprechendem Index)
 λ_0 = Freifeldwellenlänge
 λ_c = Grenzwellenlänge eines Hohlleiters
 τ_r = verallgemeinerte Relaxationszeit
 $\text{tg } \delta_a = \epsilon''_a / \epsilon'_a$ = dielektrischer Verlustfaktor für elektrische Felder in a -Richtung.

Andere Abkürzungen sind im Text erklärt.

Einleitung

Eine in ihrem dielektrischen Verhalten sehr interessante Substanz ist Seignettesalz ($\text{K Na C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Gewöhnlicherweise werden die Kristalle dieses Salzes als rhombisch angesehen. Manche physikalischen Eigenschaften, wie z. B. die spontane Polarisierung in der kristallographischen a -Richtung, erfordern jedoch eine monokline Symmetrie für den Kristall innerhalb des Temperaturbereiches von -18°C bis $+24^\circ\text{C}$. Andererseits hat aber MUELLER [I, II] durch genaues Ausmessen von Kristallen gezeigt, daß die Abweichung der monoklinen Kristallachsen zwischen den beiden Curie-Punkten von den Kristallachsen des rhombischen Kristalles nur etwa 3 bis 4 Winkelminuten beträgt. Für die vorliegenden Messungen wird Rochellesalz daher auch im ferroelektrischen Bereich als rhombisch betrachtet.

Unter dieser Voraussetzung stimmen die Hauptachsen des Tensors der Dielektrizitätskonstante mit den Kristallachsen überein, und man hat drei verschiedene komplexe Dielektrizitätskonstanten ϵ_a , ϵ_b und ϵ_c für elektrische Felder längs der drei kristallographischen Achsen a , b und c zu erwarten.

Die Dielektrizitätskonstanten in b - und c -Richtung zeigen nach bisher bekannten Messungen sowohl bei

tieferen Frequenzen als auch im optischen Gebiet keine Besonderheiten.

Die Dielektrizitätskonstante in a -Richtung dagegen zeigt ferroelektrisches Verhalten. Bei tiefen Frequenzen durchläuft die DK ϵ_a in Abhängigkeit von der Temperatur zwei Maxima bei -18°C und bei $+24^\circ\text{C}$. Außerhalb dieses Gebietes fällt die dielektrische Suszeptibilität nach dem Curie-Weißsche Gesetz ab. Innerhalb dieses Temperaturintervalls zeigen sich dielektrische Hysterese und Sättigungerscheinungen, eine starke Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Größe der anliegenden Feldstärke und eine spontane Polarisierung in der a -Richtung.

Für piezoelektrische Substanzen, wozu Rochellesalz gehört, hat man zu unterscheiden, unter welchen äußeren Bedingungen die Dielektrizitätskonstante bestimmt wird. Läßt man den Kristall beim Anlegen eines elektrischen Feldes entsprechend seiner piezoelektrischen Eigenschaft sich frei verformen, so erhält die Dielektrizitätskonstante einen Anteil, für den die Verformungsenergie verantwortlich ist. Bei Messung im festgebremsten Zustand entfällt dieser Anteil.

Zur Erklärung des dielektrischen Verhaltens von Seignettesalz in a -Richtung gibt es im wesentlichen drei Theorien.

MUELLER [1] erklärt in seiner „Interaction theory“ das ferroelektrische Verhalten aus der piezoelektrisch bedingten Rückwirkung des mechanischen Zustands des Materials auf die elektrische Polarisierung. Er zeigt, daß die gemessenen Werte der Piezokonstanten und elastischen Moduli zwangsläufig zu ferroelektrischem Verhalten für den Temperaturbereich zwischen den Curie-Punkten führen.

Eine andere Theorie über das dielektrische Verhalten von Seignettesalz, ebenfalls von MUELLER und BUSCH, beruht auf speziellen zum Teil empirischen Ansätzen über das innere Feld und die Temperaturabhängigkeit der molekularen Polarisierbarkeit.

MASON [2] schließlich entwickelte eine Theorie über die Dielektrizitätskonstante von Seignettesalz, die vom Kristallaufbau des Salzes Gebrauch macht.

* Aus einer von der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Hochschule in Karlsruhe genehmigten Dissertation.

betrachtet die Bewegung von Protonen in bestimmten Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall und berechnet aus den Daten des Moleküls die dielektrischen Eigenschaften. Eine Relaxation der Dielektrizitätskonstante im Mikrowellengebiet wurde von MASON auf Grund seiner Theorie vorausgesagt.

1. Messung der Dielektrizitätskonstante in *b*- und *c*-Richtung

Die Bestimmung der komplexen Dielektrizitätskonstante von Seignettesalz in *b*- und *c*-Richtung wurde durch Messung der Eingangsimpedanz entsprechend geschnittener Kristallproben im Rechteckhohlleiter durchgeführt. Die Meßproben wurden rückseitig durch einen Kurzschlußschieber abgeschlossen und die Eingangsimpedanz aus dem Stehwellenverhältnis und der Minimumlage mit einer Meßleitung gemessen. Dieses Verfahren und die Wahl der günstigsten Bedingungen, wie z. B. der Probendicke, sind ausführlich etwa bei WESTPHAL [3] diskutiert. Die Meßfrequenz betrug 9,39 GHz. Die auf den Kristall auftreffende Hochfrequenzleistung überstieg nicht 10 mW. Das entspricht bei dem verwendeten TE₁₀-Wellentyp und bei Tastung der Hochfrequenz im Zeitverhältnis 1:1 einer größten Hochfrequenzfeldstärke von 14 V/cm in der Mitte des leeren Hohlleiters. Die Meßproben wurden so gut wie möglich in den Hohlleiter eingepaßt. Der dennoch verbleibende Luftspalt wird auf 0,05 mm geschätzt. Die Meßwerte wurden daher nach der bei WESTPHAL [3] angegebenen Korrekturformel um 4% korrigiert.

Es ergibt sich für die *b*-Richtung ein Realteil der Dielektrizitätskonstante $\epsilon'_b = 7,9$ und ein Verlustfaktor von $\tan \delta_b = 0,015$ bei 15°C. Der Realteil zeigt einen Anstieg mit der Temperatur von 1,6% pro 10°C bis zur höchsten Meßtemperatur von 40°C. Für $\tan \delta_b$ konnte keine Temperaturabhängigkeit festgestellt werden.

In *c*-Richtung erhält man einen Realteil der Dielektrizitätskonstante $\epsilon'_c = 8,9$ bei 15°C mit einem Anstieg um 3,5% pro 10°C. Die höchste Meßtemperatur betrug ebenfalls 40°C. Der Verlustfaktor ist $\tan \delta_c = 0,02$ ohne Temperaturabhängigkeit.

Die Genauigkeit der Messung wird zu $\pm 5\%$ für die Bestimmung von ϵ' und zu $\pm 10\%$ für die Bestimmung von $\tan \delta$ geschätzt.

Eine Abhängigkeit der DK in *b*- und *c*-Richtung von einer parallel zur elektrischen Hochfrequenzfeldstärke angelegten Gleichspannung von maximal 1 kV/cm wurde in der im folgenden besprochenen Rückenschaltung untersucht. Es konnte dabei keine Änderung der Dielektrizitätskonstante durch ein angelegtes Gleichfeld festgestellt werden.

2. Messung der Dielektrizitätskonstante in *a*-Richtung

a) Meßmethode

Für die Dielektrizitätskonstante von Seignettesalz in der kristallographischen *a*-Richtung hat man einen wesentlich höheren Realteil ϵ'_a und höhere dielektrische Verluste als in *b*- und *c*-Richtung zu erwarten. In dem solchen Fall ist die Meßgenauigkeit von Vierelmessungen zur Bestimmung der DK sehr gering, und es ist wesentlich günstiger, zu diesem Zweck Durchlaßmessungen zu benutzen.

Als komplexer Durchlaßfaktor $te^{-j\tau}$ wird das Verhältnis der Feldstärke E_t der durch eine Materialschicht hindurchgetretenen Welle zur Feldstärke E_i der auftreffenden Welle definiert. Für eine TE₁₀-Welle im Rechteckhohlleiter mit der Grenzwellenlänge λ_c lautet der Durchlaßfaktor einer Schicht der Dicke d mit der komplexen Dielektrizitätskonstante $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$

$$te^{-j\tau} = \frac{4z \cos \gamma}{(z + \cos \gamma)^2} e^{-j \frac{2\pi}{\lambda_0} z d} \cdot \frac{1}{1 - \left(\frac{u}{v}\right)^2 e^{-2j \frac{2\pi}{\lambda_0} z d}} \quad (1)$$

Außer den schon erklärten Symbolen wurden dabei folgende Abkürzungen benutzt.

$$\cos \gamma = \sqrt{1 - p}; \quad z = \sqrt{\epsilon' - p - j\epsilon''}; \quad p = (\lambda_0/\lambda_c)^2; \\ u = 1 - \frac{\cos \gamma}{z}; \quad v = 1 + \frac{\cos \gamma}{z}.$$

Der Zähler dieses Ausdrucks Gl. (1) gibt den Einfluß der beiden Grenzflächen der Schicht und die Dämpfung und Phasendrehung der Welle bei einmaligem Durchtritt durch die Schicht an. Der zweite Summand des Nenners rührt von den Mehrfachreflexionen im Material her. Bei genügend großer Schichtdicke d , nämlich wenn

$$\left| \left(\frac{u}{v}\right)^2 e^{-2j \frac{2\pi}{\lambda_0} z d} \right| \ll 1, \quad (2)$$

können die Mehrfachreflexionen innerhalb der Schicht vernachlässigt werden. Unter dieser Bedingung erhält man für den Durchlaßfaktor:

$$te^{-j\tau} \approx \frac{4z \cos \gamma}{(z + \cos \gamma)^2} e^{-j \frac{2\pi}{\lambda_0} z d} \quad (3)$$

Mißt man den Durchlaßfaktor $t_1 e^{-j\tau_1}$ bei einer Schichtdicke d_1 und den Durchlaßfaktor $t_2 e^{-j\tau_2}$ bei einer Schichtdicke d_2 [beidesmal unter der Voraussetzung genügender Schichtdicke Gl. (2)], so erhält man ohne weitere Vernachlässigungen

$$\epsilon' = p + \left(\frac{\lambda_0}{2\pi \Delta d}\right)^2 (\Delta \tau^2 - \ln^2 \Delta t), \quad (4)$$

$$\epsilon'' = 2 \Delta \tau \left(\frac{\lambda_0}{2\pi \Delta d}\right)^2 \ln \Delta t \quad (5)$$

mit

$$\Delta d = d_2 - d_1 \quad \Delta \tau = |\tau_2 - \tau_1| \quad \Delta t = t_2/t_1.$$

Praktisch wird Betrag und Phase des Durchlaßfaktors für eine größere Anzahl verschieden dicker Materialproben gemessen und daraus die Dämpfung und Phasendrehung pro cm bestimmt. Gleichzeitig läßt sich die Gültigkeit der Voraussetzung Gl. (2) dadurch prüfen, daß die gemessene Dämpfung logarithmisch und die Phasendrehung in linearem Maßstab über der Dicke d aufgetragen beides Geraden ergeben sollen.

Der Reflexionsfaktor der Probengrenzflächen geht wegen der Differenz- bzw. Quotientenbildung bei diesem Meßverfahren nicht direkt in das Meßergebnis für die Dielektrizitätskonstante ein. Veränderungen der Meßprobenoberflächen, z. B. durch kondensierte Wasserschichten, wirken sich daher auf das Meßergebnis nicht aus, so lange die Oberflächen aller Kristallproben gleichen Veränderungen unterworfen sind.

b) Meßanordnung

Zur Messung des Durchlaßfaktors nach Betrag und Phase wurde eine Hohlleiter-Brückenordnung aufgebaut. Abb. 1 zeigt diese Meßapparatur schematisch. Die wesentlichsten Teile dieses Aufbaues sind ein geeichtes Dämpfungsglied (Hewlett Packard X 382A) und ein geeichtes Phasendrehglied (Hewlett Packard X 885A) und zwei Richtkoppler mit 3 dB-Kopplung.

Die Brücke ist abgeglichen, wenn die Signale in beiden Zweigen dem Betrage nach gleich groß und am Richtkoppler 2 (Abb. 1) um 90° gegeneinander phasenverschoben sind. Wie man aus dem Ersatzschaltbild

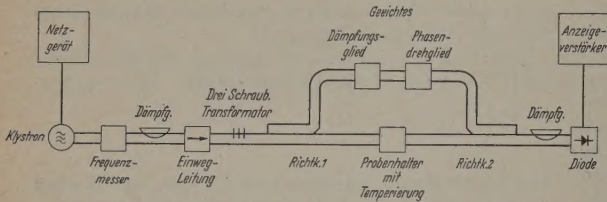


Abb. 1. Blockschaltbild der Hohlleiter-Brückenordnung für das 3 cm-Gebiet

für Lochkopplungen [4] entnimmt, werden die durch die Koppellöcher im Richtkoppler ausgekoppelten Anteile der Wellen um weitere 90° gedreht. Im zur Diode gehenden Zweig findet dann Auslöschung statt. Die gesamte Energie wird in diesem Falle im reflexionsfrei abgeschlossenen Arm des Richtkopplers 2 absorbiert. Auf diese Weise sind beide Brückenarme

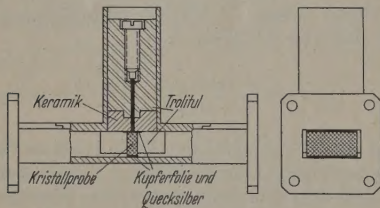


Abb. 2. Probenhalter zum Anlegen eines zusätzlichen elektrischen Feldes parallel zur elektrischen Feldstärke des Hochfrequenzfeldes

sowohl reflexionsfrei abgeschlossen als auch weitgehend gegenseitig entkoppelt. Ohne Verwendung einer Brückenverzweigung mit Richteigenschaften, z. B. mit einer verlustfreien 6-pol-Verzweigung, ist das nicht zu erreichen.

Der Richtkoppler 1 (Abb. 1) hat die Aufgabe, die beiden Brückenarme eingangsseitig zu entkoppeln. Eine durch die Meßprobe reflektierte Welle läuft etwas zur Hälfte in den reflexionsfrei abgeschlossenen Arm des Richtkopplers und zur Hälfte in Richtung zum Generator. Dieser letzte Anteil wird in einer gut angepaßten Einwegleitung absorbiert. Durch die hohe Richtwirkung des Richtkopplers von über 40 dB findet nur eine sehr geringe gegenseitige Beeinflussung der beiden Brückenarme statt.

c) Probenhalter und Einpassung der Meßproben

Besondere Beachtung verdient das genaue Einpassen der benutzten Kristallproben in den Hohlleiter. Bei Verwendung von TE₁₀-Wellen kommt es dabei hauptsächlich auf guten Kontakt der Meßproben mit den Breitseiten des Rechteckhohlleiters an.

Prinzipiell kann diese Schwierigkeit nur bei Feldmessungen oder durch Verwendung einer Mode, deren elektrische Feldstärke an den Rändern des Hohlleiters überall gleich Null ist, umgangen werden. Die TE₁₀-Welle im zylindrischen Hohlleiter wäre z. B. dazu brauchbar. Bei anisotropen Körpern scheidet diese Möglichkeit jedoch aus, wenn man die verschiedenen Dielektrizitätskonstanten in den drei Achsenrichtungen getrennt messen will.

Man kann Seignettesalzproben wegen ihrer mechanischen und thermischen Empfindlichkeit nicht in den Hohlleiter stramm einpressen, einlöten oder ein galvanisieren, wie es bei anderen Materialien üblich ist.

Daher wurde zwischen den Hohlleiterwandungen und den Kristallproben allseitig ein Luftspalt von 0,04 mm freigelassen und dieser an den Breitseiten des Hohlleiters mit Quecksilber ausgefüllt. Dazu wurde vorher auf die entsprechenden Seiten der Kristallscheiben mit Kanadabalsam eine 10 μ starke Kupferfolie aufgeklebt. Als schädlicher Spalt bleibt so nur die dünne Klebemittelschicht, die etwa 0,005 mm zu beiden Seiten der Kristallproben beträgt. Eine Breitseite des Meßhohlleiters ist auf eine Länge von 6 cm abnehmbar und wird zur Messung ebenfalls mit Quecksilber abgedichtet.

Zu den Messungen unter elektrischer Gleichspannung diente ein Probenhalter, wie ihn Abb. 2 zeigt. Dabei ist eine Breitseite des Hohlleiters auf eine Länge von 20 mm durch ein keramisches Material (Keramik 14000, Fa. Stettner u. Co., Lauf bei Nürnberg) ersetzt. Dieses Material hat nach Messungen von SCHMITT [5] bei 10 GHz eine Dielektrizitätskonstante von $\epsilon' = 155$ und einen Verlustfaktor $\tan \delta = 0,57$. Die Zuführung der Vorspannung geschieht durch ein zentrisches Loch in der Keramikscheibe. Auch hier wurde sowohl der Deckel wie auch der Luftspalt über dem mit Kupferfolie belegten Kristall mit Quecksilber abgedichtet.

Zu diesen Messungen mußten die ursprünglichen $a = 22,8$ mm breiten Kristallproben auf eine Breite von $a' = 20$ mm verschmälert werden. Statt der wirklichen Dielektrizitätskonstante $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ mißt man dann eine scheinbare Dielektrizitätskonstante ϵ^* , die sich aus einer bei MARCUWITZ [4] angegebenen Beziehung errechnen läßt.

$$\tan \left[\frac{\pi(a-a')}{\lambda_0} \sqrt{1 - (\lambda_0/\lambda_R)^2} \right] = \frac{\epsilon \tan \left[\frac{\pi a'}{\lambda_0} \sqrt{\epsilon - (\lambda_0/\lambda_R)^2} \right]}{\sqrt{1 - (\lambda_0/\lambda_R)^2}} \quad (6)$$

mit

$$\lambda_R = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon^* - (\lambda_0/\lambda_0)^2}} \quad (7)$$

Für verlustfreie Materialien hat SCHMITT [5] diese Gleichungen graphisch aufgelöst und gezeigt, daß bei dem hier benutzten Füllfaktor $a'/a = 0,88$ die Verschmälnerung der Meßproben im Rahmen der Meßgenauigkeit keinen Einfluß auf die gemessene Dielektrizitätskonstante hat. Für verlustbehaftete Medien ist die Auflösung der transzendenten Gleichung Gl. (6) jedoch sehr mühsam. Daher wurde ohne elektrische Vorspannung experimentell nachgeprüft, daß die Messung im normalen Metallhohlleiter bei einer Probenbreite a zu den gleichen Ergebnissen für die Dielektrizitätskonstante führt wie Messungen mit den verschmälerten Proben der Breite a' im Hohlleiter mit

Keramikeinsatz. Damit ist gezeigt, daß auch die Unterbrechung der Hohlleiterwand durch die Keramik keinen wesentlichen Einfluß auf das Meßergebnis ist

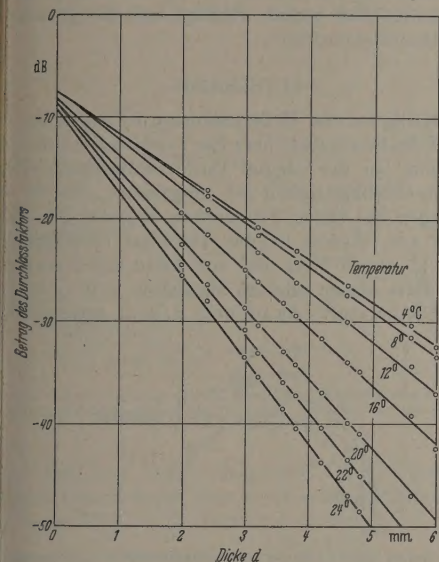


Abb. 3. Gemessener Betrag t des Durchlaßfaktors von Seignettesalzproben verschiedener Dicke d bei verschiedenen Temperaturen. $f = 9,39$ GHz. TE_{10} -Wellen im Hohlleiter der Grenzwellenlänge $\lambda_c = 4,57$ cm. Elektrische Feldstärke in a -Richtung

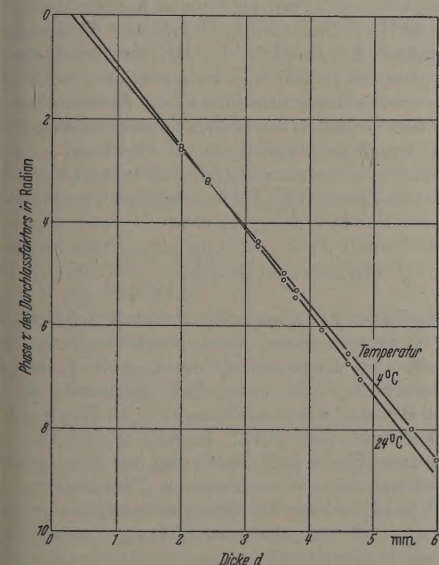


Abb. 4. Gemessener Phasenwinkel τ des Durchlaßfaktors von Seignettesalzproben verschiedener Dicke d bei zwei Temperaturen. $f = 9,39$ GHz. TE_{10} -Wellen im Hohlleiter der Grenzwellenlänge $\lambda_c = 4,57$ cm. Elektrische Feldstärke in a -Richtung

und auch die seitlich von den Meßproben befindlichen Polstülscheiben die Messung nicht stören.

Der Meßhohlleiter wird von einem Temperaturbad umgeben, und die Temperatur wird unmittelbar an den Kristallproben mit einem Thermoelement gemessen.

d) Ergebnisse

Abb. 3 und 4 zeigen als Meßbeispiel Betrag t und Phase τ des Durchlaßfaktors von verschiedenen dicken

Seignettesalzproben in Abhängigkeit von der Temperatur ohne ein zusätzliches Gleichfeld. Weitere Angaben über die Meßbedingungen sind in der Bildunterschrift gemacht.

In Abb. 5 und 6 ist die Dämpfungs konstante α und Phasenkonstante β von Seignettesalz für elektrische Hochfrequenzfelder in a -Richtung in Abhängigkeit von der Temperatur und in Abhängigkeit von

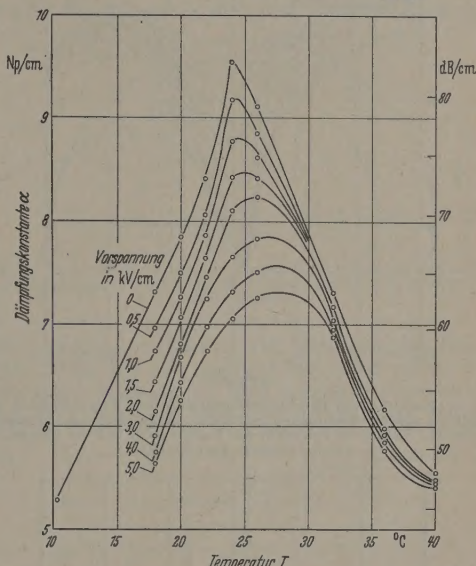


Abb. 5. Dämpfungs konstante α (Np/cm und dB/cm) von Seignettesalz in Abhängigkeit von der Temperatur und von einem überlagerten elektrischen Gleichfeld. $f = 9,39$ GHz. TE_{10} -Wellen, $\lambda_c = 4,57$ cm. Elektrische Feldstärke der Hochfrequenz und des Gleichfeldes in a -Richtung

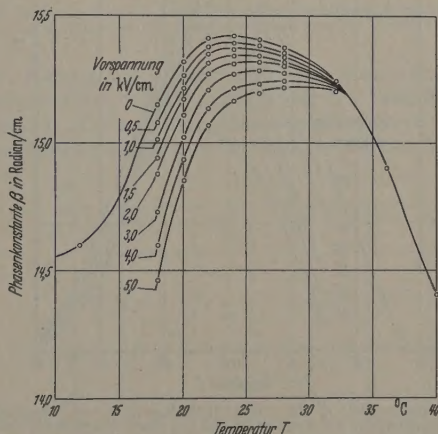


Abb. 6. Phasenkonstante β (rad./cm) von Seignettesalz in Abhängigkeit von der Temperatur und von einem überlagerten elektrischen Gleichfeld. $f = 9,39$ GHz. TE_{10} -Wellen, $\lambda_c = 4,57$ cm. Elektrische Feldstärke der Hochfrequenz und des Gleichfeldes in a -Richtung

einer ebenfalls in a -Richtung anliegenden elektrischen Gleichspannung aufgetragen. Die Werte gelten für die benutzten TE_{10} -Wellen. Da aber im vorliegenden Fall $p = (\lambda_0/\lambda_c)^2 = 0,4875$ klein gegen ϵ' ist, weicht die im Hohlleiter gemessene Dämpfung und Phasendrehung nur wenig von den entsprechenden Freifeldwerten ab.

In Abb. 7 und 8 sind die nach Gl. (4) und (5) errechneten Werte des Realteils ϵ'_a und Imaginärteils ϵ''_a

der Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur und der Höhe des zusätzlich angelegten Gleichfeldes aufgetragen. Die Leistung der auf die Proben gelangenden Hochfrequenz blieb unter 50 mW. Das entspricht bei Tastung der Hochfrequenz im Zeitverhältnis 1:1 einer größten Feldstärke von 10 V/cm

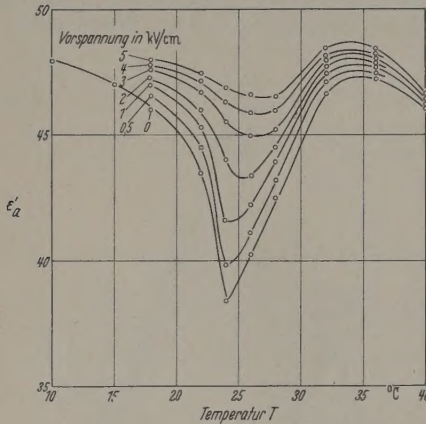


Abb. 7. Realteil ϵ'_a der Dielektrizitätskonstante von Seignettesalz in Abhängigkeit von der Temperatur und von einem überlagerten elektrischen Gleichfeld. Elektrische Feldstärke der Hochfrequenz und des Gleichfeldes in a-Richtung. $f = 9,39$ GHz

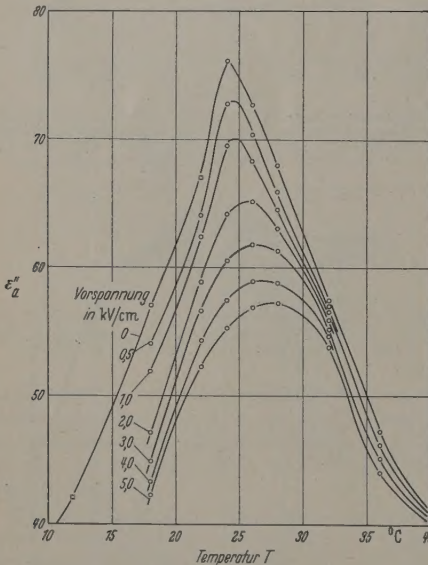


Abb. 8. Imaginärteil ϵ''_a der Dielektrizitätskonstante von Seignettesalz in Abhängigkeit von der Temperatur und von einem überlagerten elektrischen Gleichfeld. Elektrische Feldstärke der Hochfrequenz und des Gleichfeldes in a-Richtung. $f = 9,39$ GHz

in der Mitte des leeren Hohlleiters. Daher können die gemessenen Werte der Dielektrizitätskonstante als Anfangswerte bei kleinen Feldstärken angesehen werden. Da die akustische Wellenlänge im Material bei der Meßfrequenz sehr viel kleiner ist als die Kristalldimensionen, mißt man die Dielektrizitätskonstante des Materials für den festgebremsten Zustand. Die Massenhemmung ersetzt dann die bei tiefen Frequenzen nur sehr schwer realisierbare starre Einspannung. Unter dem Einfluß des zusätzlichen elektrischen Gleichfeldes dagegen kann sich der Kristall in seiner

Quecksilbereinbettung frei verformen und ist daher für das Gleichfeld als mechanisch frei zu betrachten.

Die Polung der Gleichspannung zur Erzeugung des Gleichfeldes hat keinen Einfluß auf die gemessene Dielektrizitätskonstante.

e) Diskussion

Auffällig an den Meßergebnissen ist vor allem der Verlauf des Realteils ϵ'_a über der Temperatur mit einem Minimum bei der oberen Curie-Temperatur. Diese Temperaturabhängigkeit ist umgekehrt, wie es von Messungen bei tiefen Frequenzen bekannt ist. Messungen von MASON [6] bei 160 kHz, ebenfalls von MASON [2] bei 20 MHz und von AKAO und SASAKI [7] bei 80 MHz zeigen alle ein Maximum von ϵ'_a bei der Curie-Temperatur. AKAO und SASAKI messen auch

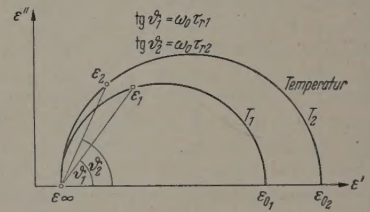


Abb. 9. Einfluß einer Änderung der Relaxationszeit τ_r auf die komplexe Dielektrizitätskonstante

bei 10 GHz noch eine wenn auch geringe Temperaturabhängigkeit von ϵ'_a mit einem sehr flachen Maximum bei $+24^\circ\text{C}$. Eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit des Realteils der DK bei verschiedenen Frequenzen ist jedoch leicht zu erklären durch Annahme einer temperaturabhängigen Relaxationszeit. Ein solches Verhalten der Relaxationszeit steht mit der Theorie von MASON durchaus im Einklang.

Betrachtet man zunächst eine einfache Relaxation vom Debye-Typ, so hängt das komplexe ϵ in folgender Weise von der Kreisfrequenz ω ab.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) + \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{1 + j\omega\tau_r} \quad (10)$$

Dabei bedeuten $\epsilon(\infty)$ und $\epsilon(0)$ die (reellen) Werte der Dielektrizitätskonstante weit oberhalb bzw. weit unterhalb des Dispersionsgebietes, und τ_r ist die Relaxationszeit. Man kann diese Beziehung in bekannter Weise in der komplexen $\epsilon' - j\epsilon''$ -Ebene durch einen Halbkreis darstellen. In Abb. 9 sind für zwei verschiedene Werte $\epsilon(0)_1$ und $\epsilon(0)_2$ (bei Seignettesalz entsprechend zwei verschiedenen Temperaturen T_1 und T_2) je ein solcher Halbkreis schematisch gezeichnet. $\epsilon(\infty)$ ist als temperaturunabhängig vorausgesetzt. Für einen bestimmten Wert $\omega\tau_r$ erhält man die komplexe Dielektrizitätskonstante als Schnittpunkt des entsprechenden Halbkreises mit einer Geraden durch den Punkt $\epsilon(\infty)$ unter dem Winkel θ gegen die reelle Achse. Dabei ist $\tan \theta = \omega\tau_r$. Die beiden in Abb. 9 gezeichneten Geraden sollen zur gleichen Frequenz ω_0 aber zu zwei verschiedenen Relaxationszeiten τ_{r1} und τ_{r2} bei den beiden Temperaturen T_1 und T_2 gehören. In der Abbildung ist $\tau_{r1} < \tau_{r2}$ und $\epsilon(0)_2 > \epsilon(0)_1$ vorausgesetzt. Für die Kreisfrequenz ω_0 liest man dagegen $\epsilon'(\omega_0)_2 < \epsilon'(\omega_0)_1$ ab. Gleichzeitig ist in diesem Fall stets $\epsilon''(\omega_0)_2 > \epsilon''(\omega_0)_1$. Die Abbildung zeigt also, daß der Temperaturgang der Dielektrizitätskonstante bei verschiedenen Frequenzen durchaus unterschiedlich

kann, wenn man eine temperaturabhängige Relaxationszeit annimmt.

R. H. COLE und K. S. COLE [8] haben gezeigt, daß Dielektrizitätskonstante vieler Substanzen nicht

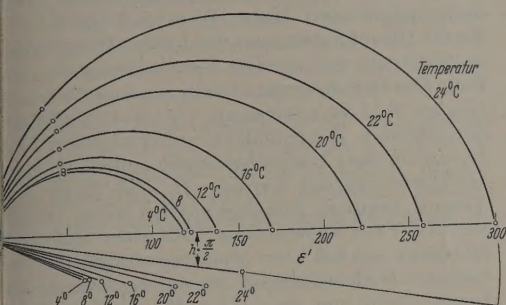


Abb. 10. Cole-Cole-Kreise für die komplexe Dielektrizitätskonstante ϵ_a Seignettesalz in a -Richtung für einige Temperaturen unterhalb der Curie-Temperatur

er einfachen Debye-Dispersion Gl. (10) gehorcht, sondern besser durch eine empirische Beziehung von der Form

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) + \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{1 + (j\omega\tau_r)^{1-h}} \quad (11)$$

it

$$0 \leq h < 1$$

beschreiben ist. In diesem Fall ist der Relaxationsprozess nicht mehr durch eine einzige Relaxationszeit darstellbar, sondern erfordert die Annahme einer Relaxationszeitverteilung mit einem Maximum bei τ_r . In folgenden soll τ_r trotzdem kurz „Relaxationszeit“ genannt werden. In der komplexen $\epsilon' - j\epsilon''$ -Ebene wird dieser Verlauf Gl. (11) ebenfalls durch einen Kreisbogen dargestellt. Der Mittelpunkt des Kreises liegt auf einer Geraden, die durch den Punkt $\epsilon(\infty)$ geht und mit der reellen Achse einen Winkel von $h\pi/2$ bildet. Für $h=0$ erhält man aus Gl. (11) wieder Gl. (10) als Spezialfall.

Aus den gemessenen Werten für ϵ_a bei Seignettesalz wurden solche Cole-Cole-Kreise konstruiert. Abb. 10 zeigt einige Kreise für Temperaturen unterhalb und Abb. 11 für einige Temperaturen oberhalb der Curie-Temperatur. Für $\epsilon(0)$ wurden von AKAO und SASAKI [7] bei 80 MHz gemessene Werte der Dielektrizitätskonstante für festgebremstes Seignettesalz verwendet. Diese Werte stimmen mit den schon zitierten Werten von MASON bei 20 MHz [2] und bei 160 kHz [6] leicht überein. Als $\epsilon(\infty)$ wurde die von VALASEK [9] im optischen Gebiet gemessene Dielektrizitätskonstante von $\epsilon(\infty)=2,25$ verwendet. Für jede bestimmte Temperatur ist durch die beiden der Literatur entnommenen Werte $\epsilon(0)$ und $\epsilon(\infty)$ zusammen mit dem eigenen Meßpunkt der entsprechende Kreis eindeutig bestimmt.

In Abb. 12 sind die aus den Halbkreisen der Abb. 10 und 11 entnommenen Werte für den Parameter $1-h$ der Gl. (11) über der Temperatur aufgetragen. Die Kurve zeigt einen Anstieg von $1-h \approx 0,7$ bei 5°C auf $1-h \approx 1$ bei 35°C. Das bedeutet eine Annäherung des Relaxationsverhaltens Gl. (11) an den Spezialfall der Debye-Relaxation Gl. (10) bei Temperaturerhöhung. Dieses Verhalten deckt sich

in etwa mit theoretisch gewonnenen Voraussagen von MITSU (zitiert in Lit. [7]), der innerhalb des ferroelektrischen Bereichs für die DK von Seignettesalz eine Relaxationszeitverteilung und außerhalb des ferroelektrischen Bereichs eine einzige Relaxationszeit ($1-h=1$) fordert.

Abb. 13 zeigt die aus den Meßwerten und Gl. (11) berechneten Werte für die Relaxationsfrequenz $f_r = 1/2\pi\tau_r$. Die Relaxationsfrequenz besitzt in Abhängig-

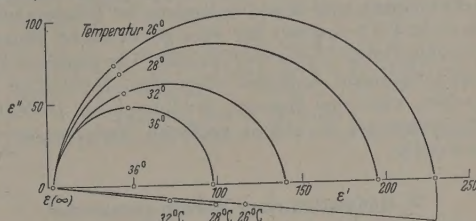


Abb. 11. Cole-Cole-Kreise für die komplexe Dielektrizitätskonstante ϵ_a von Seignettesalz in a -Richtung für einige Temperaturen oberhalb der Curie-Temperatur

keit von der Temperatur ein Minimum der Größe $2,5 \times 10^9$ 1/s bei der oberen Curie-Temperatur. Die verwendete Meßfrequenz liegt durchweg oberhalb der Relaxationsfrequenz. Einen ganz ähnlichen Verlauf

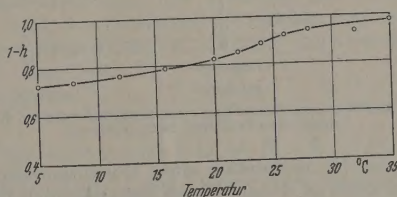


Abb. 12. Parameter $1-h$ für die Breite der Relaxationsfrequenzverteilung, entnommen aus den Cole-Cole-Kreisen von Fig. 10 und 11

der Relaxationsfrequenz über der Temperatur berechneten AKAO und SASAKI [7] für den Bereich oberhalb von 24°C nach der Masonschen Theorie [2]. Auch ihre Messungen stimmen mit dem berechneten Verlauf

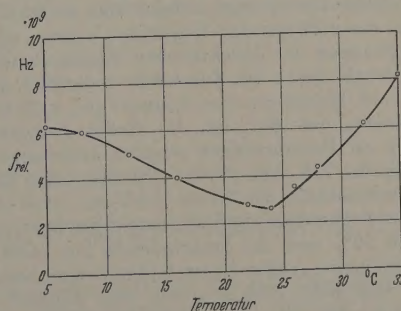


Abb. 13. Relaxationsfrequenz $f_r = 1/2\pi\tau_r$ für die Dielektrizitätskonstante von Seignettesalz in a -Richtung in Abhängigkeit von der Temperatur

überein. Für den ferroelektrischen Bereich selbst sind die Ausdrücke, die MASON für die Dielektrizitätskonstante angibt, sehr schwer auszuwerten.

Trotz der nahezu übereinstimmenden Werte der Relaxationsfrequenz bei AKAO und SASAKI [7] mit den hier angegebenen Werten, weichen ihre Meßwerte für die komplexe Dielektrizitätskonstante bei 10 GHz erheblich von den hier gemessenen Werten ab. Die

von den beiden Autoren angegebene Dielektrizitätskonstante $\epsilon'_a \approx 25$ und $\epsilon''_a \approx 20$ bei der oberen Curie-Temperatur ist mit den in vorliegender Arbeit gemessenen hohen Dämpfungen nicht vereinbar. Entsprechend errechnet man aus den Meßwerten von AKAO und SASAKI eine andere, und zwar durchweg breitere Relaxationsfrequenzverteilung¹.

Ein Vergleich der gemessenen Relaxationsfrequenzverteilung mit der Masonschen Theorie [2] ist leider nicht möglich, weil diese (wenigstens für Temperaturen über $+24^\circ\text{C}$) sowieso nur eine gewöhnliche Relaxation vom Debye-Typ erwarten läßt. Um genauere und besser fundierte Angaben über diese Relaxation zu machen, wäre eine Messung der komplexen Dielektrizitätskonstante in einem größeren Frequenzbereich notwendig.

3. Modulation eines Hochfrequenzfeldes durch ein elektrisches Zusatzfeld in Seignettesalz

Eine praktische Anwendung von Materialien, die ihre Eigenschaften für Hochfrequenz unter verschiedenen mechanischen oder elektrischen Bedingungen

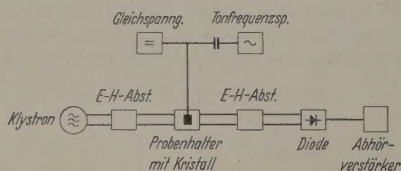


Abb. 14. Anordnung zur Modulation eines Hochfrequenzfeldes durch ein elektrisches Zusatzfeld in Seignettesalz

ändern, ist die Modulation eines Hochfrequenzfeldes. Bisher werden zu diesem Zweck hauptsächlich Dioden verwendet, oder man nutzt die Änderung der komplexen Permeabilität von Ferriten unter dem Einfluß eines veränderbaren Magnetfeldes aus.

Die Modulation durch steuerbare Veränderung der dielektrischen Eigenschaften könnte gegenüber den Ferritmodulatoren den Vorteil haben, trägheitsloser zu sein, weil die zur Herstellung des modulierten Magnetfeldes notwendige Induktivität entfällt.

Wie die vorliegenden Ergebnisse zeigen, sind die Veränderungen der dielektrischen Eigenschaften von Seignettesalz durch ein Zusatzfeld wesentlich größer, als es nach Messungen von SCHMITT [5], z. B. bei Bariumtitanat, der Fall ist. So findet SCHMITT bei 9,4 GHz an Bariumtitanat relative Änderungen des Realteils der DK von 1% bis 2% unter dem Einfluß von Zusatzfeldern der Größe 5 kV/cm. Aus Abb. 7 und 8 liest man dagegen Änderungen des Realteils der DK von 20% und des Imaginärteils von etwa 25% bei einem gleich großen Zusatzfeld in Seignettesalz ab.

Da sich nach Abb. 5 unter dem Einfluß eines Zusatzfeldes vor allem die Hochfrequenz-Dämpfungskonstante von Seignettesalz ändert, liegt es nahe, im Durchlaßverfahren zu modulieren. In Abb. 14 ist die zu diesem Zweck verwendete Anordnung dargestellt. In dem Probenhalter der Abb. 2 befindet sich eine

Seignettesalzscheibe. Die Grenzflächen der Kristallscheibe werden durch zwei $E-H$ -tuner angepaßt, und die Reflexionsdämpfung herabzusetzen.

In Abb. 15 ist die verbleibende Dämpfung im Material für eine Seignettesalzscheibe von 2,6 mm Dicke in Abhängigkeit von der anliegenden Vorspannung aufgetragen. Diese Werte sind aus der Abb. für die Dämpfungskonstante α bei der Temperatur von $+24^\circ\text{C}$ entnommen. Die Verminderung der Dämpfung für Hochfrequenz durch ein zusätzliches elektrisches Feld ist unabhängig von dem Richtungssinn dieses Feldes. Daher muß zur verzerrungsfreien Modulation mit einer Wechselfeldspannung außerdem noch ein Gleichfeld angelegt werden. In Abb. 15 ist der in Versuch benutzte Arbeitspunkt bei einem Gleichfeldstärke von 500 V/cm eingezeichnet. Mit einer Modulationsfeldstärke von 400 V/cm (Spitzenspannung) ergibt sich dann ein Modulationsgrad der durchgelassenen Hochfrequenzwelle von etwa 11%. Mit dickeren Kristall

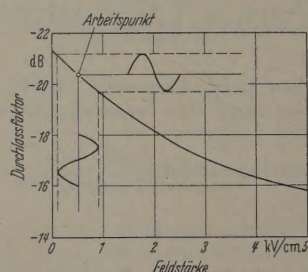


Abb. 15. Modulationskennlinie für eine 2,6 mm dicke Seignettesalzprobe bei 24°C

proben ist bei gleich großer Modulationsspannung ein höherer Modulationsgrad erreichbar. Infolge der hohen Dämpfung des Materials ist jedoch dann die Feldstärke der durchgelassenen Welle entsprechend kleiner.

Zur Modulation wurden bisher nur tonfrequente Spannungen benutzt. In diesem Bereich arbeitet die Anordnung einwandfrei. Eine praktische Anwendung wird jedoch durch die Temperaturabhängigkeit der Dämpfungsänderung und durch die bei Höchstfrequenz hohen dielektrischen Verluste im Seignettesalz erschwert.

Zusammenfassung

Es wird über Messungen der komplexen Dielektrizitätskonstante von Seignettesalz ($\text{K Na C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) in allen drei kristallographischen Achsenrichtungen bei der Frequenz von etwa 10 GHz berichtet. Dabei wurde der Einfluß der Temperatur in der Nähe des oberen Curie-Punktes ($+24^\circ\text{C}$) und der Einfluß eines überlagerten elektrischen Gleichfeldes bis zur Größe von 5 kV/cm auf die Dielektrizitätskonstante untersucht. Die DK in der kristallographischen b - und c -Richtung wurde durch Vierpolmessungen im Rechteckhohlleiter mittels Meßleitung bestimmt. In diesen beiden Richtungen wird die DK durch die Temperatur nur wenig und durch ein elektrisches Gleichfeld parallel zum elektrischen Wechselfeld gar nicht beeinflusst. Zur Messung der Dielektrizitätskonstante in a -Richtung wurde eine Hohlleiter-Brückenordnung benutzt. Der gemessene Verlauf der DK ϵ_a in a -Richtung über der Temperatur weicht von bisher dafür bekannten Ergebnissen ab und wird durch eine Relaxationszeitverteilung mit temperaturabhängigen

¹ Leider machen die beiden Autoren in ihrer Arbeit [7] keine Angaben über die sehr kritische Einpassung der Kristallproben in den Hohlleiter. Überdies ist die von ihnen angewandte Bestimmung der Dielektrizitätskonstante aus der Vorderflächenreflexion sehr langer Kristallproben für hohe Werte von ϵ'_a und ϵ''_a recht ungünstig und abhängig von den Veränderungen der Oberfläche, z. B. durch Kondenswasser.

imum und temperaturabhängiger Breite erklärt. Der dem Einfluß eines elektrischen Gleichfeldes parallel zur elektrischen Feldstärke des Hochfrequenzfeldes wird vor allem die Dämpfungskonstante des Materials verringert. Der Einfluß einer solchen Vornormung ist temperaturabhängig und am größten in der Nähe der Curie-Temperatur. Über Versuche zur Reduktion von Höchsthäufigkeit durch die niederfrequent steuerbare Veränderung der dielektrischen Eigenschaften von Seignettesalz wird berichtet.

Die Arbeit wurde ermöglicht und durchgeführt durch den Contract No. AF 61 (052)-154 Air Research and Development Command, European Office, Brüssel. Hier wurden Geräte verwendet, die in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur

Verfügung gestellt wurden. Herrn Professor Dr. phil. Dr.-Ing. E. h. E. MEYER danke ich für seine zahlreichen Ratschläge und sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.

Literatur: [1] MUELLER, H.: I. Phys. Rev. 47, 175 (1935); II. 57, 829 (1940); III. 58, 565 (1940); IV. 58, 805 (1940). — [2] MASON, W. P.: Phys. Rev. 72, 854 (1947). — [3] WESTPHAL, W. B.: Techn. Report XXXVI Lab. for Insulation Res. Mass. Inst. Techn. 1950. — [4] MARCUWITZ, N.: Waveguide Handbook Radiat. Lab. Series, vol. 10.: McGraw 1947. — [5] SCHMITT, H. J.: Z. angew. Phys. 9, 107 (1957). — [6] MASON, W. P.: Phys. Rev. 58, 744 (1940). — [7] AKAO, H., and T. SASAKI: J. Chem. Phys. 23, 2210 (1955). — [8] COLE, R. H., and K. S. COLE: I. J. Chem. Phys. 9, 341 (1941); II. 10, 98 (1942). — [9] VALASEK, J.: Phys. Rev. 20, 639 (1922).

Dipl.-Ing. WILFRIED JÄCKLE,

III. Physikalisches Institut der Universität Göttingen

Homogene Magnetfelder für optische Untersuchungen ferromagnetischer Proben

Von HELMUTH MURMANN und CHRISTOPH SCHWINK

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 26. November 1959)

Zur Untersuchung ferromagnetischer Proben benötigt man immer homogene Magnetfelder. Manchmal tritt hierzu noch die Forderung, das Objekt selbst nur in dessen unmittelbarer Nähe beobachten zu können, wie z. B. bei der Aufnahme von Bitterfiguren, bei der Messung des Faraday-Effektes an dünnen Schichten oder, was zu dieser Untersuchung den Anlaß gab, bei der elektronenoptischen Messung der Magnetisierung an kleinen Proben [5].

Der hinreichend kleine Feldbereich zwischen den Polen eines Elektromagneten ist eine Lösung obiger Anforderung (vgl. [1]), ebenso der Raum zwischen Helmholtz-Spulen (vgl. [2]). Dabei fällt der homogene Feldbereich mit dem optischen Beobachtung zugänglichen Bereich zusammen und ist bei beiden Anordnungen ziemlich klein, wenn man nicht größeren apparativen Aufwand treibt. Es genügt aber in vielen Fällen, daß die Probe nur zum Teil optisch zugänglich ist, sich in übrigen aber in ihrer ganzen Ausdehnung in einem homogenen Feld befindet. Für diesen Zweck scheint, insbesondere für längliche Proben und kleine bis mittlere Feldstärken, das Feld einer Spule mit einem Spalt in der Mitte besonders geeignet zu sein, wenn die durch den Spalt entstehende Feldinhomogenität durch Zusatzspulen wieder beseitigt wird.

Wir stellen im folgenden allgemeine Gesichtspunkte und Möglichkeiten für den Bau solcher Spulensysteme kurz zusammen und geben charakteristische Beispiele graphisch wieder.

1. Rotationssymmetrische Wicklung

Für das Feld auf der Achse einer Spule mit einfacher kreisförmiger Wicklung hat man den bekannten Ausdruck

$$H_{sp}(x) = \frac{nI}{2} \left(\frac{L+x}{\sqrt{(L+x)^2 + R^2}} + \frac{L-x}{\sqrt{(L-x)^2 + R^2}} \right). \quad (1)$$

z-Achse = Spulenchse, Nullpunkt = Spulenmitte, $2L$ = Länge der Spule, R = Spulenradius, n = Windungszahl/cm, I = Stromstärke in Ampere.

Unterbricht man die Wicklung bei $x=0$ durch einen Spalt von der Breite 2δ , so fehlt vom ursprünglichen Feld der Anteil

$$H_{\delta}(x) = \frac{nI}{2} \left(\frac{\delta+x}{\sqrt{(\delta+x)^2 + R^2}} + \frac{\delta-x}{\sqrt{(\delta-x)^2 + R^2}} \right) \quad (2)$$

und das verbleibende Feld ist $H = H_{sp} - H_{\delta}$.

In den Abb. 1a und 1b sind diese Verhältnisse am Beispiel einer kurzen und einer sehr langen Spule dargestellt.

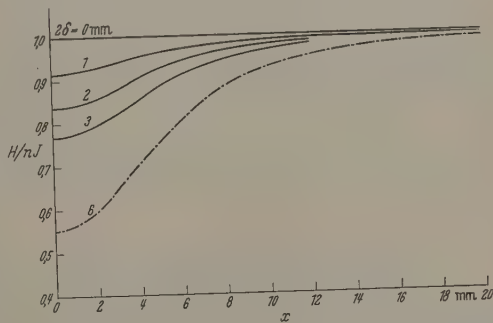


Abb. 1a. Feldverlauf auf der Achse einer sehr langen Spule kreisförmiger Wicklung für verschiedene Spaltweiten 2δ . $R = 6$ mm, $(L \pm x)^2 \gg R^2$

Um nun das Feld über eine möglichst große Strecke auf der Achse trotz des Spalts konstant zu machen, hat man im wesentlichen zwei Möglichkeiten:

Auffüllen der Mulde in der Spulenmitte durch geeignete Zusatzwindungen gleicher Feldrichtung oder

Abtragen der Hügel auf beiden Seiten des Spalts bei der kurzen Spulenform durch Zusatzspulen entgegengesetzter Feldrichtung (vgl. [3]).

Der „Helmholtz-Abstand“ $2\delta = R$ gilt bekanntlich nur bei Betrachtung einzelner Windungen und ist für längliche Spulen keineswegs ausgezeichnet (s. gestrichelte Kurve in Abb. 1a).

Dafür sind in Abb. 2 zwei Beispiele angeführt.

Ein Maß für die Inhomogenität des Achsenfelds einer Spaltspule ist die relative Feldschwankung

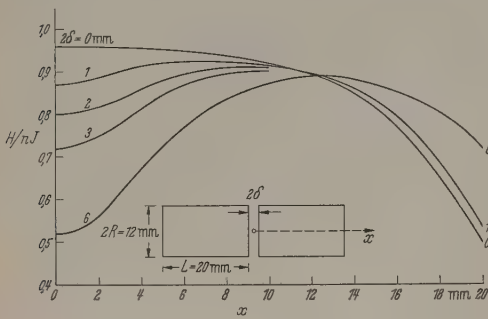


Abb. 1b. Feldverlauf auf der Achse zweier kurzer Spulen, die sich im Abstand 2δ gegenüberstehen. $R = 6$ mm, $L = 20$ mm

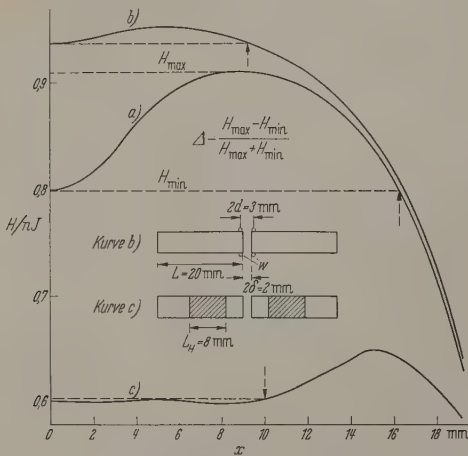


Abb. 2. Ausgleichen des Feldverlaufs auf der Achse zweier kurzer Spulen, die sich im Abstand von 2 mm gegenüberstehen (vgl. Abb. 1b). a) $L = 20$ mm, $R = 6$ mm, $2\delta = 2$ mm, $\Delta = 6,5\%$. b) Kurve a) mit Zusatzwindungen W in Spaltmitte, $2\delta = 3$ mm, $\Delta = 0,85\%$. c) Kurve a) mit Hilfsspulen L_H entgegengesetzter Stromrichtung, deren Mitte um ± 9 mm von der Spaltmitte entfernt ist, $L_H = 8$ mm, $\Delta = 0,4\%$

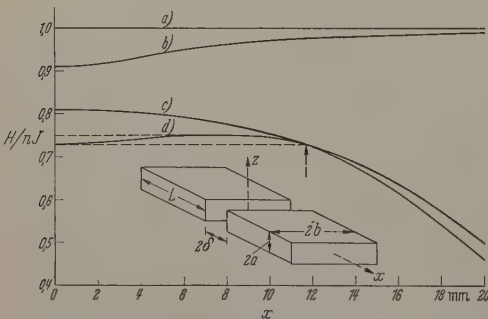


Abb. 3. Achsenfeld einer Rechteckspule mit $a = 7$ mm und $b = 40$ mm. a) Lange Spule ($L \pm x)^2 \gg a^2 + b^2$. b) Lange Spule mit Mittelspalt senkrecht zur Achse, $2\delta = 2$ mm. c) Kurze Spule, Gesamtlänge $2L = 40$ mm. d) Kurze Spule mit Mittelspalt, $L = 20$ mm, $2\delta = 2$ mm, $\Delta = 1,5\%$

$\Delta = (H_{\max} - H_{\min}) : (H_{\max} + H_{\min})$. (H_{\min} und H_{\max} sind die relativen Extrema der Spulenfeldstärke, vgl. Abb. 2). Das Feld in der Spule schwankt um nicht mehr als $\pm \Delta$ in einem gewissen Achsenbereich, der von den Spulenparametern abhängt und in Abb. 2 mit Pfeilen angedeutet ist.

Die angeführten Beispiele¹ wurden so gewählt, daß die relative Feldschwankung des gesamten Systems kleiner als 1% war².

2. Rechteckige Wicklung

Die einzelnen Windungen haben die Seitenlängen $2a$ und $2b$ (s. Abb. 3).

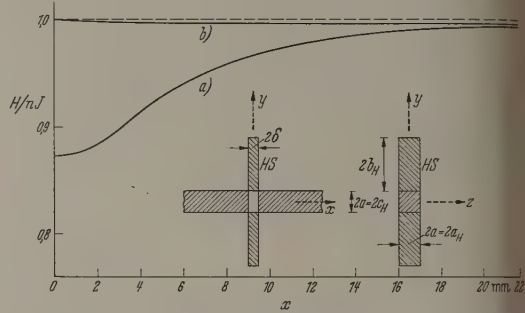


Abb. 4. Homogenisieren des Achsenfelds einer langen quadratischen Spule mit Mittelspalt durch Zusatzspulen außerhalb der Achse. a) $a = b = 7$ mm, $(L \pm x)^2 \gg a^2 + b^2$, $2\delta = 2$ mm, $\Delta = 6,8\%$. b) Wie Kurve a) mit Zusatzspulen außerhalb der Achse $a_H = c_H = 7$ mm, $2b_H = 40$ mm, $\Delta = 0,24\%$

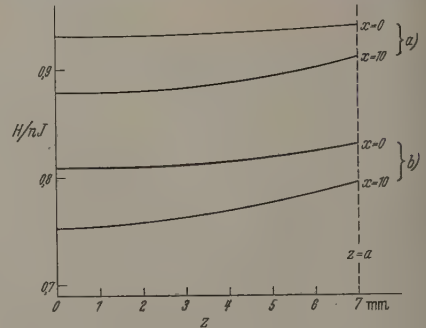


Abb. 5. Feldverlauf senkrecht zur Achse einer Rechteckspule. a) $a = b = 7$ mm, $2L = 40$ mm; b) $a = 7$ mm, $b = 40$ mm, $2L = 40$ mm

Für die Feldstärke auf der Spulenachse (= x -Achse) erhält man

$$H^{(b)}(x) = \frac{nI}{\pi} \left[\arctg \left(\frac{b}{a} \frac{L+x}{\sqrt{(L+x)^2 + a^2 + b^2}} \right) + \arctg \left(\frac{b}{a} \frac{L-x}{\sqrt{(L-x)^2 + a^2 + b^2}} \right) \right] \quad (3)$$

als Anteil der Seiten mit der Länge $2b$, sowie als Anteil der Seiten mit der Länge $2a$

$$H^{(a)}(x) = \frac{nI}{\pi} \left[\arctg \left(\frac{a}{b} \frac{L+x}{\sqrt{(L+x)^2 + a^2 + b^2}} \right) + \arctg \left(\frac{a}{b} \frac{L-x}{\sqrt{(L-x)^2 + a^2 + b^2}} \right) \right] \quad (3')$$

$2L$ = Spulenlänge, n = Windungszahl/cm.

Unterbricht man die Wicklung wieder bei $x=0$ durch einen Spalt der Breite 2δ , so fehlt vom Gesamt

¹ Man wählt als Ausgangskurven vorteilhafterweise solche bei denen Δ in der einfachen Spaltspule nicht größer als 10% ist

² Die für die Hilfsspulen erforderliche Amperewindungszahl ist im allgemeinen nicht gleich der der Hauptspule und wird von Fall zu Fall rechnerisch (oder experimentell) bestimmt.

der Anteil H_0 der weggenommenen Wicklung, den dadurch erhält, daß man in (3) und (3') L durch δ ersetzt. Für den Feldverlauf erhält man ähnliche Verläufe wie in Abb. 1a und 1b, die aber flacher verlaufen. In Abb. 3 ist dies zum Vergleich für eine Spalte von 2 mm dargestellt.

Verglichen mit der Kreisspule gleicher Länge (Abb. 1b) ist die Homogenität dieser Rechteckspulen auf gleiche Spaltweiten wesentlich besser (z. B. auch [4]). Nach einer der bei der Kreisspule angewandten Methoden — oder auch durch Kombination beider — läßt sich der Feldverlauf längs der Spalte weiter egalisieren. Darüber hinaus bietet sich der Rechteckspule noch die Möglichkeit, durch sehr kurze ($2L=2\delta$), außerhalb angebrachte Zusatzspulen HS , mit Achsen parallel zur Hauptspule, den Feldverlauf in der Hauptspule auszugleichen. Man kann nämlich so den fehlenden Anteil von zwei gegenüberliegenden Spulenseiten dem Achsenfeld hinzufügen. Diese Methode der Homogenisierung eignet sich besonders für lange quadratische Spaltweiten. Hierfür ist in Abb. 4 ein Beispiel angeführt.

3. Homogenes Volumen in der Rechteckspule

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich ausschließlich auf die Spulenchse. Um das als homogen auszusprechende Volumen in der Spule abzuschätzen, müssen wir den Feldverlauf in der Umgebung der Spule kennen.

Bei der unterbrochenen Wicklung war das Ziel der angewandten Methoden die Egalisierung des Feldverlaufs längs der Achse. Eine Abschätzung für die Feldspule im Vergleich zur durchgehenden Wicklung ergibt folgendes Ergebnis: Homogenisiert man den Feldverlauf auf der Achse durch eine der drei aufgeführten Methoden, so homogenisiert man bei der Kreisspule gleichzeitig das Feld in der Umgebung der Achse bzw. gleicht es bei der unendlich langen Spule den ursprünglichen Verhältnissen an.

Es genüge daher, die Verhältnisse in der durchgehend bewickelten Spule zu betrachten. Dies ist in Abb. 5 für zwei Rechteckspulen gleicher Länge, aber unterschiedlicher Querdimensionen bei zwei Abständen x gezeigt. Ähnliche, wenn auch flachere Kurven

gelten im Fall $b > a$ in Richtung der längeren Rechteckseite b .

Somit ergibt sich für die hier angeführten Rechteckspulen (s. Abb. 3, 4, 5) ein Homogenitätsbereich mit $\Delta \leq 1,0\%$ und den Abmessungen

$$\Delta x = 20 \text{ mm (bei der kurzen Spule),}$$

$$\Delta y = 4 - 16 \text{ mm (je nach Spulenform),}$$

$$\Delta z = 4 \text{ mm.}$$

Mit proportionaler Änderung der Spulenmaße ändert sich natürlich auch proportional das homogene Volumen.

Zusammenfassung

Die Feldstärke in einer Spule, deren Wicklung durch einen Spalt unterbrochen ist und so untersuchte Proben von allen Seiten zugänglich macht, läßt sich durch Zusatzspulen in einem großen Gebiet wieder homogenisieren. Hierzu geeignete Anordnungen sind:

- a) Zusatzwindungen in der Nähe des Spalts mit gleicher Feldrichtung wie in der Hauptspule.
- b) Kurze Zusatzspulen auf der Hauptspule, aber mit entgegengesetzter Feldrichtung.
- c) Hilfsspulen außerhalb der Achse (bei der Rechteckspule).

Es zeigt sich, daß Rechteckspulen hinsichtlich der Homogenität des Feldes günstiger sind als Kreisspulen.

Beispiele für Kreis- und Rechteckspule werden angegeben. Die Übertragung der Ergebnisse auf andere Spulenabmessungen bietet keine Schwierigkeiten.

Die Verfasser danken auch an dieser Stelle Herrn Professor ROLLWAGEN für wertvolle Kritik, der eine von uns (H. M.) außerdem dem Bundesatomministerium für die finanzielle Unterstützung einer Aufgabe, in deren Rahmen auch diese Arbeit fällt.

Literatur: [1] NEUMANN, H.: ATM. Z. 60 (1941). — [2] NAGAOKA, H.: Phil. Mag. (6) 41, 377 (1921). — [3] MCKEEHAN, L. W.: Rev. Sci. Instr. 10, 371 (1939). — [4] RUBENS, S. M.: Rev. Sci. Instr. 16, 243 (1945). — [5] MURRMANN, H.: Diplomarbeit München 1958.

Dipl.-Phys. HELMUTH MURRMANN
und Dr. CHRISTOPH SCHWINK,

II. Physikalisches Institut der Universität München

Ein einfacher Generator zur Erzeugung monodisperser Aerosole im Größenbereich $0,15$ bis $0,70 \mu$ (Teilchenradius)*

Von LARS LASSEN

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 15. Oktober 1959)

Vor einigen Jahren beschrieben RAPAPORT und EINSTOCK [1] einen einfachen Generator zur Erzeugung monodisperser¹ Aerosole. Dieser Generator ist gegenüber den bis dahin häufig verwendeten Generatoren vom LaMer-Typ [2] verschiedene Vorteile: Er ist einfach herzustellen und zu bedienen, seine Anlaufzeit beträgt bis zur Betriebsbereitschaft nur wenige

Minuten, und er gestattet die Herstellung monodisperser Aerosole aus Substanzen, die sich durch längeres Erhitzen zersetzen.

Aufbau und Wirkungsweise des Generators

Zum Verständnis des folgenden ist eine kurze Beschreibung des Generators notwendig. Er besteht im wesentlichen aus 3 Teilen (s. Abb. 1):

- a) dem Zerstäuber B ,
- b) der Heizzone E ,
- c) dem Kondensations-Schornstein G .

* Vorgetragen auf der Sitzung der Deutschen Schutzkommission in Karlsruhe am 30. 5. 1959.

¹ Monodisperse oder homogene Aerosole sind solche, bei denen die Größen der einzelnen Teilchen nur wenig um den jeweiligen Mittelwert streuen.

Wirkungsweise. Im Zerstäuber wird die Substanz mittels Preßluft auf kaltem Wege zerstäubt. Dieser „primäre“ Nebel ist natürlich polydispers, in ihm noch vorhandene relativ grobe Teilchen werden in dem zwiebelförmigen Rohr C ausgeschleudert. Die Größenverteilung im „primären“ Nebel braucht nicht bestimmt zu werden; er soll aber keine Tröpfchen enthalten, die größer als einige μ sind. Der „primäre“ Nebel wird anschließend in der Heizzone E (20 cm lang, 2 cm Innendurchmesser) soweit verdampft, daß

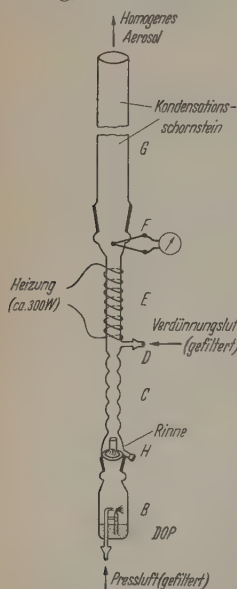


Abb. 1. Aerosolgenerator von RAPAPORT und WEINSTOCK. Sämtliche Teile sind aus Glas hergestellt. Die bei F mit einem Thermoelement gemessene Temperatur braucht nicht besonders konstant gehalten zu werden. Eine Rinne bei H verbindet, daß thermisch zersetztes DOP aus der Heizzone in das Vorratsgefäß zurückläuft

er bei F keinen sichtbaren Tyndall-Effekt mehr zeigt. Bei F wird außerdem mit einem Thermoelement die Temperatur kontrolliert, die für Diocetylphthalat (DOP) etwa 230° C betragen soll. Nach Austritt aus der Heizzone kondensiert der Dampf ohne Zugabe von Kondensationskernen im Schornstein G (1 m lang, 3 cm Innendurchmesser), aus dem ein monodisperses Aerosol austritt, das deutliche „Tyndall-Spektren höherer Ordnung“ zeigt.

Die physikalischen Vorgänge bei der Entstehung dieses monodispersen Aerosols aus dem zunächst polydispersen „primären“ Nebel sind nicht genau bekannt. Man könnte aber folgendes annehmen: In der Heizzone verdampft der „primäre“ Nebel nicht vollständig zu molekularem Dampf, sondern es bleiben — zumindestens von einem Teil der primären Tröpfchen — Restkerne übrig. Diese Restkerne können bei der anschließenden Kondensation die Rolle von Kondensations-

keimen übernehmen. Zunächst erscheint die Restkern-Hypothese wenig plausibel, wenn man bedenkt, daß bei einem Tröpfchen der Dampfdruck über der Tröpfchenoberfläche mit abnehmender Tröpfchengröße monoton zunimmt. Letztere Überlegung gilt aber nur für reine Substanzen. Jede chemische Substanz enthält dagegen Verunreinigungen, und man kann sich vorstellen, daß die Restkerne aus solchen Verunreinigungen bestehen, die einen niedrigeren Dampfdruck besitzen als die eigentliche Substanz. Diese Verunreinigungen würden sich dann beim Verdampfen der primären Teilchen in den Restkernen konzentrieren. Wahrscheinlich spielen auch statische elektrische Ladungen eine Rolle bei der Entstehung dieser Kerne.

Die Restkern-Hypothese wird durch folgende Beobachtungen gestützt: Ist der Generator (durch geeignete Wahl der Zerstäuberdüse) z.B. so eingestellt, daß er ein homogenes Aerosol mit 0,4 μ Teilchenradius produziert, so wird die Homogenität des Nebels nicht zerstört, wenn man am oberen Ende der Heizzone (unterhalb F, s. Abb. 1) Glaswolle etwa 2 cm hoch lose aufschichtet (die Glaswolle wird mitgeheizt). Dagegen verändert sich die Teilchengröße (am Generatoraus-

gang) auf etwa 0,6 μ . Verstärkung der Glaswolle-Einlage auf etwa 5 cm Höhe zerstört dagegen die Homogenität des Nebels völlig. Eine plausible Erklärung wäre, daß durch die Glaswolle im ersten Fall ein Teil der Kerne, im letzteren dagegen praktisch alle zurückgehalten werden. Ohne Kerne kann Nebelbildung nur durch spontane Nukleation aus der übersättigten Dampfphase erfolgen. In diesem Fall hätten aber auch LAMER et al. mit ihrem Generator keine monodispersen Aerosole, mit Ausnahme von Schwefelsäure als nebelbildender Substanz [3].

Bei dem beschriebenen Generator konnte bisher die resultierende Teilchengröße nicht kontinuierlich verändert werden, jede Zerstäuberdüse liefert nur eine Teilchengröße am Generatorausgang. Das zeigte es sich, daß ein „primärer“ Nebel, der aus relativ großen Teilchen besteht, im Endeffekt homogene Aerosole mit größerem Teilchenradius liefert als ein feinteiliger Primärnebel. Das ist nach der Restkern-Hypothese plausibel.

Es lag nun nahe zu versuchen, eine Veränderung der Teilchengröße des monodispersen Aerosols am Generatorausgang dadurch zu erreichen, daß man — nach dem unmittelbar vorher Gesagten — das Größenspektrum des von einer Zerstäuberdüse erzeugten Primärnebels verändert. Am einfachsten gelingt das, indem man ein Prallblech verwendet, dessen Abstand zur Düsenöffnung definiert verändert werden kann. Außerdem erschien es aus Gründen der Reproduzierbarkeit und Referenz zweckmäßig, als Düse eine solche industrieller Herkunft zu verwenden.

Messungen¹

Als brauchbar erwies sich hierzu eine Preßluft-Wirbelstromdüse der Fa. G. Schlick². Bei dieser Zerstäuber wird die Preßluft durch einen konzentrisch zur Flüssigkeitszuführung (Spindel) liegenden Ringspalt zugeführt (Spindel mit Austrittsbohrung 0,5 mm für Flüssigkeit; Düsenkörper mit Austrittsbohrung

Tabelle. Günstige Betriebsdaten zur Erzeugung monodisperser DOP-Nebel mit der Schlickschen Zweistoffdüse Modell 954

Die Temperatur oberhalb der Heizzone bei F (s. Abb.) betrug in allen Fällen 230° C. Verdünnungsluft bei D wurde nicht zugegeben.

Preßluftdruck (atü)	Prallblechabstand (cm)	Teilchenradius (μ)	Flüssigkeits- saughöhe (cm)
0,8	0,5	0,15	3
0,8	1,0	0,20	3
0,8	2,0	0,25	3
0,6	2,0	0,30	3
0,4	3,0	0,40	3
0,4	7,0	0,50	3
0,4	5,0	0,50	0
0,4	10,0	0,60	0
0,4	20,0	0,70	0

1,2 mm für Luft). Die Düse sprühte bei den Versuchen horizontal in einen Kasten, in dem gegenüber der Stirnfläche der Düse ein Prallblech (Kreissei von 30 mm \varnothing) abgebracht war, dessen Abstand zu

¹ Für die Durchführung der Messungen habe ich Herrn GÜNTER RAU zu danken.

² Schlicksche Zweistoffdüse Modell 954 zur Bildung von Aerosolnebeln (entsprechend Pause D 4. 158) (Material Metall, üblicherweise Messing) Fa. G. Schlick KG, Coburg.

n-Stirnfläche (= Prallblechabstand) verändert en konnte. Bei sämtlichen Versuchen war die del des Zerstäubers (Flüssigkeitszuführung) bis Anschlag in den Düsenkörper (Luftzuführung) gedreht. Die Resultate (für DOP) sind in der lle zusammengefaßt.

Bei den angegebenen Betriebsdaten erzeugt die 10 bis 20 Liter Aerosol/min (je nach Preßluft- k) mit Teilchenkonzentrationen (am Generator- ang) von einigen 10^6 bis 10^7 cm^{-3} . Die Größe der fchen wurde mit der „Owl“ bestimmt [4]. Die ung der einzelnen Tröpfchenradien um den je- gen Mittelwert wurde nicht nochmals gemessen. RAPORT und WEINSTOCK [5] bestimmten sie bei Anordnung mit dem Ultramikroskop zu max. (mittlere Abweichung). Lediglich bei den klein- Tröpfchen (etwa unterhalb $0,25 \mu$ Radius) te die Streuung unter Umständen etwas größer. Die Nebel zeigen deutliche „Tyndall-Spektren erer Ordnung“.

Der beschriebene Aerosolgenerator eignet sich en seines einfachen Aufbaus und den relativ hohen luzierten Teilchenkonzentrationen sowohl für

Laboruntersuchungen als auch zur serienmäßigen Prüfung von Hochleistungs-Schwebstofffiltern nach dem DOP-Testverfahren. Es sollte ohne weiteres möglich sein, mit dem Generator monodisperse Aero- sole aus anderen Substanzen als DOP zu erzeugen, soweit sie einen entsprechend niedrigen Dampfdruck besitzen.

Zusammenfassung

Mit einer industriell hergestellten Zerstäuberdüse gelang es auf einfache Weise, monodisperse Dioctyl- phthalat (DOP)-Nebel mit Teilchenradien von $0,15$ bis $0,70 \mu$ herzustellen. Die Produktionsrate des Gene- rators beträgt etwa 10 bis 20 Liter/min, bei Teilchen- konzentrationen von einigen 10^6 bis 10^7 cm^{-3} .

Literatur: [1] RAPAPORT, E., u. S. E. WEINSTOCK: *Ex- perientia* **11**, 363 (1955). — [2] LAMER, V. K., and D. SIN- CLAIR: *Chem. Rev.* **44**, 245 (1949). — [3] LAMER, V. K., ED- WARD C. Y. INN and IRWIN B. WILSON: *J. Colloid Sci.* **5**, 471 (1950). — [4] LAMER, V. K., u. D. SINCLAIR: loc. cit. — [5] RAPAPORT, E., u. S. E. WEINSTOCK: loc. cit.

Dr. LARS LASSEN,

II. Physikalisches Institut der Universität Heidelberg

Lichtelektrische Emissionsanalyse mit Prismenspektrographen mittlerer Dispersion

Bestimmung von Silizium und Phosphor in Eisen

Von JOSEF MAIERHOFER und HANS KREML

Mit 9 Textabbildungen

(Eingegangen am 14. Dezember 1959)

1. Einleitung

Auch nach der Einführung großer Analysen- omaten („Quantometer“ (ARL), „Polychromator“ (Hilger), „Spektrometer“ (Leitz) u. a.) in die Unter- suchungslaboratorien verschiedener Industriezweige steht nach wie vor das Verlangen nach einem kleinen lichtelektrischen Zusatzgerät zur quantitativen emis- sionsspektralanalytischen Bestimmung einer kleinen Zahl von Elementen mit Quarz-Spektrographen mittlerer Dispersion. Diese wurden bisher mit photo- graphischen Auswertvorrichtungen betrieben und er- waren durch Anbringung eines solchen Zusatzgerätes eine Erweiterung in ihrer Anwendung, insbesondere für die Schnellanalyse von Elementen.

Lichtelektrische Adapter für Prismenspektrogra- phen sind schon bekannt [1], [2], [3]; ein am hiesigen Institut entwickelte Zweikanalanordnung wurde in dieser Zeitschrift beschrieben [4]. Diese hat sich neben der Messung von linienarmen Spektren (Aluminium, das [5], [6]) auch für die Bestimmung von Bestand- teilen in Eisenmetallen bewährt [7], [8]. Vorschläge, in Schwierigkeiten beim Aufsuchen und Einstellen von Analysenlinien in linienreichen Spektren zu über- winden, wurden in einer früheren Arbeit gemacht [9], [10].

In dieser Arbeit soll über eine Weiterentwicklung dieser Zweikanalanordnung berichtet werden, eine An- ordnung mit 5 Vervielfachern, für die gleichzeitige Be- stimmung von 4 Elementen. Diese Anordnung ist auf die erhöhten Anforderungen bei Messungen in Eisen-

spektren ausgerichtet und berücksichtigt insbesondere das kurzwellige Gebiet, in denen Prismenspektro- graphen in der Auflösung den Gitterspektrographen überlegen sind. Hierzu werden die Eigenschaften ge- bräuchlicher Prismenspektrographen untersucht. Die Leistungsfähigkeit der Anordnung soll an zwei wich- tigen und schwierigen Analysenaufgaben, nämlich der Bestimmung von Phosphor in Stahl und Roheisen und von Silizium in Gußeisen dargelegt werden.

2. Eigenschaften von Prismenspektrographen im Hinblick auf die Direktbestimmung, insbesondere im kurzwelligen Gebiet

2.1. Auflösungs- und Intensitätsfragen

Bei der Bestimmung von Phosphor in Eisen gilt es, die $P\ I\ 2149,11$ - von der $Cu\ II\ 2148,97$ -Linie zu trennen (s. Absatz 5.2). Von den gebräuchlichsten Prismenspektrographen, Hilger Medium, Zeiss Q 24 und Fuess 110 M ist der 110 M im Kurzwelligen am besten geeignet, da dessen Lineardispersion größer und die Auflösung bei voller Öffnung besser ist, als die der beiden anderen Spektrographen (Tabelle 1).

Öffnung und Spaltbreite. Die Spektrographenoptik des 110 M erlaubt bei 2150AE noch ein Arbeiten bei voller Öffnung. Die maximale Spaltöffnung bei der die Phosphor- und die störende Kupferlinie (s. Absatz 5.2) noch getrennt werden, wurde an Hand einer photo- graphischen Aufnahme ermittelt. Sie ergab sich zu 16μ (Q 24 12μ ; Hilger Medium 12μ).

Spalthöhe. Eine weitere Möglichkeit Licht zu gewinnen besteht darin eine möglichst große Spalthöhe zu verwenden. Diesem ist durch die Krümmung der Spektrallinien eine Grenze gesetzt. Es muß also zuerst festgestellt werden, ob und bei welcher Spalthöhe die Kupferlinie infolge Durchbiegung in den Austritts-

lichem bzw. Naturquarz die Linienwanderungen bei Temperaturschwankungen auf einer Plattenaufnahme festgehalten und ausgemessen. Die Werte sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Folgender wesentlicher Unterschied ist festzustellen: Beim Q 24 (Naturquarz) ist die Wanderung des Spektrums klein, aber wellenlängenabhängig. Beim Fuess 110 M ist sie durchschnittlich mehrfach größer aber innerhalb der Meßfehler wellenlängenunabhängig.

Tabelle 1. Leistung von Prismenspektrographen nach ROLLWAGEN [11].
Lineardispersion D_L in Å/mm und theoretische Auflösung $\Delta\lambda$ in Å

Spektrographentyp	6000 ÅE	5000 ÅE	4000 ÅE	3000 ÅE	2500 ÅE	2100 ÅE
Q 24 (Zeiss)	D_L 100 $\Delta\lambda$ —	58 —	31,5 1,0	13,5 ~0,3	7,8 ~0,2	4,9 <0,1
110 M (Fuess)	D_L — $\Delta\lambda$ —	45 1,2	26 0,47	12 0,14	6,5 0,05	3,8 0,025

spalt hineingreift und zweitens, ab welcher Spalthöhe die Phosphorlinie sich aus dem geraden SEV-Spalt herausbiegt.

Dazu ist festzustellen, daß die Krümmungsmittelpunkte der Spektrallinien im Kurzwelligen liegen. Die kürzerwellige Kupferlinie biegt sich also von dem auf die Phosphorlinie einjustierten Austrittsspalt weg. Verfährt man bei der Einstellung auf die Phosphorlinie so, daß man die Spaltstellung bei sehr geringer Spalthöhe bestimmt, so kann man nach erfolgter Justierung die Spalthöhe vergrößern, ohne Gefahr zu laufen, daß die Cu-Linie angeschnitten wird.

Zur Ermittlung der maximal zulässigen Spalthöhe des Eintrittsspalt wurde der Krümmungsradius der Linien bestimmt und auf senkrechten Lichteinfall umgerechnet. [Die Austrittsspalte stehen nicht in der Fokalebene parallel zu derselben sondern senkrecht zum einfallenden Strahl (Abb. 3).] Aus dem so bestimmten Krümmungsradius von 385 mm kann man die Durchbiegung der Spektrallinien in der Spaltebene berechnen (Tabelle 2).

Tabelle 2. Krümmung der Spektrallinien

Spalthöhe in mm	1	2	3	4	5	6	7
Durchbiegung in μ^*	0,16	0,65	1,5	2,6	4,05	5,9	8,1

* Abstand Sehnenmitte — Kreisumfang.

Da die Durchbiegung um eine Größenordnung kleiner sein soll als die Spaltbreite — die Linien werden sonst bei der kleinsten Spaltdejustierung oben und unten angeschnitten — kann man bei einem Eintrittsspalt von 20 μ nicht über 4 mm Spalthöhe gehen. Erst bei Verwendung eines geeignet gekrümmten Eintrittsspalt konnte die volle Spalthöhe (10 mm) ausgenutzt werden. Dabei konnte bis zu einem Faktor 2 an Lichtintensität gewonnen werden¹.

2.2. Temperaturabhängigkeit

Im Gegensatz zur photographischen Methode muß bei der Direktregistrierung die Spektrallinie immer am selben Ort, auch über lange Zeit, stehen bleiben, da sonst eine Flanke der eingestellten Linien durch den Austrittsspalt abgedeckt wird. Dies bewirkt eine große Temperaturempfindlichkeit lichtelektrischer Anlagen. Zur Abschätzung der Anforderungen an die Temperaturkonstanz wurden daher an einem 110 M von Fuess und an einem Q 24 von Zeiss als Vertreter von künst-

lichem bzw. Naturquarz die Linienwanderungen bei Temperaturschwankungen auf einer Plattenaufnahme festgehalten und ausgemessen. Die Werte sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Folgender wesentlicher Unterschied ist festzustellen: Beim Q 24 (Naturquarz) ist die Wanderung des Spektrums klein, aber wellenlängenabhängig. Beim Fuess 110 M ist sie durchschnittlich mehrfach größer aber innerhalb der Meßfehler wellenlängenunabhängig.

Tabelle 3. Temperaturabhängigkeit der Spektrallinien

110 M:									
Wellenlänge			2300	2500	2800	3100	3600	4200	
Wanderung in μ /Grad			50	50	50	50	50	50	
Q 24:									
Wellenlänge	2300	2500	2800	3000	3200	3500	3700	4000	
Wanderung in μ /Grad	10	11	11	12	13	14	17		

angebracht. Die erreichte Temperaturkonstanz, an diese Thermometern abgelesen, betrug $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Vor die Heizung wurde ein mit Leitungswasser betriebener Kühler gestellt. Dies bringt den Vorteil, daß man die Spektrographentemperatur auf Zimmertemperatur einstellen kann, wodurch vermieden wird, daß die Linien bei längerem Öffnen der Temperaturruhe, z. B. beim Justieren, wandern [27].

2.3. Eigenschaften im kurzwelligen Gebiet

Im gut durchlässigen Bereich von Prismenspektrographen ist die Leistung eines solchen bestimmt durch den Lichtkegel der Lichtquelle, der zur Dispersion und Auflösung durchgelassen wird, üblicherweise ausgedrückt durch das

$$\text{Öffnungsverhältnis} = \frac{\text{Durchmesser der Kollimatorlinse}}{\text{Brennweite der Kollimatorlinse}} \quad (1)$$

und durch das (theoretische) Auflösungsvermögen

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = b \frac{dn}{d\lambda} \quad \left. \begin{array}{l} \text{(praktisches Auflösungsvermögen)} \\ \text{etwa die Hälfte} \end{array} \right\} \quad (2)$$

b = Prismenbasis, dn = Änderung des Brechungsindex

Bei merklicher Absorption des Prismenmaterials also im Kurzwelligen, werden die beiden Leistungsfaktoren (1) und (2) merklich verkleinert.

Durchlässigkeit. Die durch den Öffnungswinkel (1) gegebene Lichtmenge nimmt dabei in den verhältnismäßig langen optischen Wegen im Prisma ab. Maßgebend ist hierfür die mittlere Durchlässigkeit des Prismas, also die Summe des in den verschiedenen Schichtdicken durchgelassenen Lichtanteils im Vergleich zum einfallenden Licht. Dieses Verhältnis ergibt

¹ Gekrümmte Eintrittsspalte sind seit kurzem bei der Firma Fuess zu haben.

durch einfache Rechnung zu

$$\text{mittlere Durchlässigkeit } \bar{D} = \frac{1 - e^{-Kb}}{Kb} \quad (3)$$

K = Absorptionskonstante = $\ln \frac{I_0}{I}$ bezogen auf 1 cm

Schichtdicke, b = Basislänge

In Abb. 1 ist die Absorptionskonstante (Extinktion cm Weg) für verschiedene gebräuchliche Quarzarten aufgetragen (nach HERAEUS, HANAU). Dabei ergibt sich, daß der bei älteren Prismenspektrographen ohnehin verwendete Bergkristall (natürlicher Quarz), wendet bei Zeiss Q 24, in der Absorption in der Mitte liegt zwischen dem heute schon technisch verwendeten Ultrasil (z.B. beim Fuess 110 M) und dem allerdings durch Spezialverfahren herstellbaren Suprasil. Wie sich die Absorptionskonstanten verschiedener die mittlere Durchlässigkeit eines Prismas ausrechnen, mag Tabelle 4 veranschaulichen, und zwar für

Tabelle 4. Durchlässigkeit und Auflösung von Prismenspektrographen bei 2150 Å. (60°-Prisma, Basislänge $b = 8$ cm)

Prismenmaterial	Absorptionskonstante k	Durchlässigkeit		Auflösung (Bruchteil des theoretischen)
		mittlere \bar{D}	an der Basis D_b	
Ultrasil	0,13	38 %	9,1 %	63 %
Bergkristall	0,05	65 %	40 %	87 %
Suprasil	0,018	85 %	72 %	93 %
Definition	$k = \frac{1}{x} \log \frac{I_0}{I}$	Gl. (3)	Gl. (4)	Gl. (6)

Das hier interessierende Wellenlängengebiet bei 2150 Å. man sieht, daß die mittlere Durchlässigkeit (Linienintensität) um den Faktor 2, die Durchlässigkeit an der Prismenbasis um den Faktor 8 von Ultrasil zu Suprasil steigt.

Die Abnahme der Durchlässigkeit von der Prismenante zur Basis — beim Ultrasil-Prisma von 100 % auf 9,1 % bei 2150 Å — erfordert für die Photometrie insbesondere für die Wahl des Bezugslichts besondere Maßnahmen: Bei der üblichen Zeisschen Anordnung wird die Funkenstrecke in die Mitte der Prismenvorderfläche abgebildet. Wandert nun die Funkenstrecke seitlich aus, so werden Gebiete höherer Durchlässigkeit an der Prismenkante oder umgekehrt solche niedrigerer an der Basis durchstrahlt, so daß die Analysenlinie stärker bzw. schwächer erscheint. Diese Intensitätsschwankung kann man, wie von CARLSON [7] angegeben, dadurch eliminieren, daß man eine Fe-Bezugslinie wählt die dicht neben der P-Linie liegt und damit dieselben Schwankungen zeigt. Bei der Verhältnissbildung werden diese dann weitgehend herausgekurzt. Da diese Erscheinung bei längerwelligen Linien nicht auftritt, kann dieselbe Bezugslinie nicht für andere im Langwelligen gelegenen Linien benutzt werden.

Bei der vorliegenden Anordnung konnte dieses Verfahren nicht benutzt werden, da gleichzeitig noch andere Elemente mitbestimmt werden sollten. Eine Lösung brachte die Anwendung einer Rasterlinse nach PREUSS (Abb. 3), die ursprünglich dafür gedacht war, Vignettierungen bei 3-Prismenspektrographen zu vermeiden; dabei wird die Prismenvorderfläche immer gleichmäßig ausgeleuchtet, auch bei kleinen örtlichen Schwankungen der Lichtquelle, so daß der durch das Prisma durchgelassene Lichtanteil konstant bleibt.

Weiterhin wird dabei — da das Funkenbild an der Prismenvorderfläche etwa hundertmal vervielfacht erscheint — eine Ausblendung von Teilen des Funkenkanals an der Eintrittsblende vermieden, so daß sich das Linienverhältnis nicht ändern kann.

Auf Grund dieser Wirkungsweise der Rasterlinse war es möglich, für Analysenlinien sowohl im kurz- als auch im langwelligen Bereich einen gemeinsamen Bezug zu benutzen, nämlich das Reflexlicht der Prismenvorderfläche. Vergleichende Messungen bei der Linie Si 2881 zeigten, daß die Genauigkeit bei Verwendung der Rasterlinse um den Faktor 2 steigt. Bei

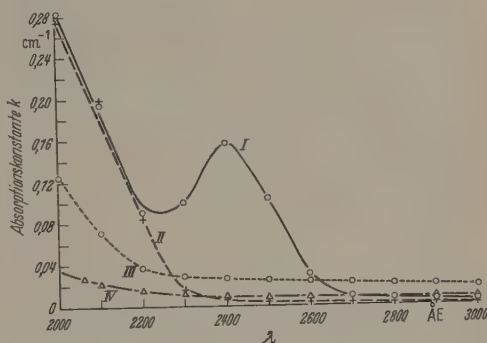


Abb. 1. Absorption verschiedener Quarzarten (nach HERAEUS). I. Herasil und Homosil. II. Homogenisierter Ultrasil. III. Bergkristall. IV. Suprasil

der kürzerwelligen P-Linie 2149 Å dürfte dieser Faktor noch höher anzusetzen sein.

Auflösungsvermögen. Bei merklicher Absorption des Prismas nimmt neben der Durchlässigkeit auch das Auflösungsvermögen (2) ab. Zur Auflösung trägt nämlich nur ein kohärentes Strahlenbündel bei, dessen Begrenzungen verschiedene optische Wege durchlaufen hat. Bei Fehlen der Absorption ist diese Wegdifferenz gleich der Basislänge b des Prismas, und zwar für den ganzen Strahlenquerschnitt. Werden aber beispielsweise (Tabelle 4) an der Basis nur 9,1 % (Ultrasil) durchgelassen, so ist nur für diese 9,1 % Lichtanteil, die Wegdifferenz $= b$ und damit die volle Auflösung erreicht. Geht man in Richtung der Prismenkante, so steigt die durchgelassene Intensität. Für diesen Zuwachs ist aber jetzt die optische Wegdifferenz kleiner als b und wird schließlich für den letzten Zuwachs an der Prismenkante $= 0$. Zur Veranschaulichung der Verhältnisse diene Abb. 2. Die durchgelassene Intensität I nimmt mit wachsender Weglänge y exponentiell ab:

$$I = I_0 e^{-Ky} \quad \text{Lambertsches Gesetz.} \quad (4)$$

Zerlegt man die Fläche unter dieser Kurve (= durchgelassenes Gesamtlicht) in kohärente Streifen mit der Fläche xdI , so stellt diese Fläche das Gewicht dar, mit der die Wegdifferenz y zur Auflösung beiträgt. Die Summe der Gewichte, jeweils multipliziert mit dem dazugehörigen y ergibt ein Maß für die mittlere Basis \bar{b} , die eine mittlere Auflösung nach Formel (2) bedingt. Zur Normierung ist die Summe noch durch die Fläche unter der Kurve (3) (gesamtes vom Prisma durchgelassenes Licht) zu dividieren.

Setzt man an Stelle der Summe die Integrale, so hat man

$$\text{Mittlere Basis } \bar{b} = \frac{\int y x dI + b \cdot h \cdot I_0 e^{-Kb}}{\int x dI + h \cdot I_0 e^{-Kb}} \quad (5)$$

den Gl. (1), (2), (3) und (5) ergibt sich:

$$B = \frac{C}{2} + \sqrt{C \cdot f' + \frac{C^2}{4}} \quad (6)$$

ird berechnet aus Gl. (4), A nach Gl. (2) und (6). Für die günstigste Abbildung ermittelt man die Abstände A und B die Wellenlänge bei der die größte Abbildungsschärfe erreicht ist. Hierzu sind die Brennweiten nach Abb. 4 zu integrieren. Tabelle 5 gibt als Beispiel die Berechnung der Abstände für den Fuess 110 M an:

Tabelle 5. Günstige Einstellung der Raster-Linsen Kombination
 $f_{Na} = 96$ mm, $D = 580$ mm, $f'_{Na} = 40$ mm und $f_{Na} = 50$ mm.
Linsenmaterial: Suprasil. Bezeichnungen Abb. 3.

AE	A	B	B'	C
0000	75	147	31	116
0000	73	143	30	113
0000	71	138	29	108
0500	69	132	28	104
0100	66	126	27	99

3.3. Vervielfacherkassette

Die lichtelektrische Vervielfacherkassette enthält Sekundärelektronenvervielfacher mit den dazugehörigen Spannungsteilern, die Einrichtung zum Justieren der SEV-Spalte auf die Fokalebene des Spektrographen und zum Einstellen der SEV-Spalte auf die gewünschten Linien. Abb. 5 zeigt den schematischen Aufbau des Adapters¹. Wie aus der Abbildung zu erkennen, stellen die Mikrometerschraube und die beiden Lochscheiben am SEV-Kästchen die wichtigsten Justiereinrichtungen dar. Es lassen sich damit folgende Justiervorgänge ausführen:

1. Bewegen der SEV-Kästchen entlang der Fokalebene mit dem Mikrometer: Einstellen der Linien.
2. Drehen der SEV-Kästchen um ihre vertikale Achse mit dem unteren Lochrad: Der zur Achse konzentrische Spalt wird dadurch senkrecht zur Fokalebene bewegt.
3. Schwenken der Spalte um ihre unten liegende Befestigungsschraube mit dem oberen Lochrad: Parallelstellen/von Spalt zur Linie.

Justierung. Es können folgende Möglichkeiten einer schlechten Justierung auftreten, deren Feststellung und Behebung zugleich beschrieben werden:

a) Die Austrittsspalte liegen nicht in der Fokalebene. Feststellung der Lage der Austrittsspalte zur Fokalebene durch Verändern der Kollimatorrohrlänge. Dazu wird eine Linie eingestellt und die Kollimatorstellung des größten Lichteinfalls (=schärfste Einstellung) bei Direktanzeige verfolgt. Hg/Cd- oder Hg-Lampe; 1 mm Eintrittspaltheöhe (Mitte); 1 μ Spaltbreite. Will man die optimale Schärfe bei anderen Kollimatorstellungen haben, müssen die Spaltstellungen zur Fokalebene durch das untere Lochrad (Abb. 5) verändert werden.

b) Die Austrittsspalte sind nach a) justiert, jedoch trifft das Licht nicht im günstigsten Einfallswinkel auf die Austrittsspalte auf: Die SEV-Spalte werden durch Drehen der SEV-Kästchen am unteren Lochrad auf optimale Schärfe bei verschiedenen Kollimatorstellungen eingestellt und die Lichtintensitäten verglichen. Die lichtstärksten Kollimatorstellungen werden dann gemittelt. 1 mm Eintrittspaltheöhe; 10 μ Eintrittspaltbreite.

c) Die Austrittsspalte sind nicht parallel zu den Spektrallinien: Überprüfen der Parallelität durch Bestimmen der Lage des Maximums einer Spektrallinie unter Verwendung eines Gitters (1 mm) und eines unteren Eintrittspaltstückes. Nachellen am oberen Lochrad des SEV-Kästchens. Bei kleineren Werten des oberen Linienbildes (entspricht dem unteren Ein-

¹ Dem Leiter der Werkstätte Herrn P. SEIDL sind wir für die Konstruktion und Ausführung des Adapters zu Dank verpflichtet.

trittsspaltstück) auf der Vorschubtrommel gegenüber dem unteren Linienbild, oberes Lochrad entgegengesetzt dem Uhrzeigersinn drehen. Bestimmung wiederholen. Die Lagen der Maxima des oberen und unteren Spaltstückes besitzen bei Parallelität gleichen Wert. Hg- oder Hg/Cd-Lampe.

d) Die Spalte sind wohl nach a) scharf, kommen aber bei Einstellung auf andere Wellenlängen aus der Fokalebene heraus, da diese gekrümmt ist: Wird ein SEV für den ganzen verfügbaren Wellenlängenbereich verwendet, legt man sich

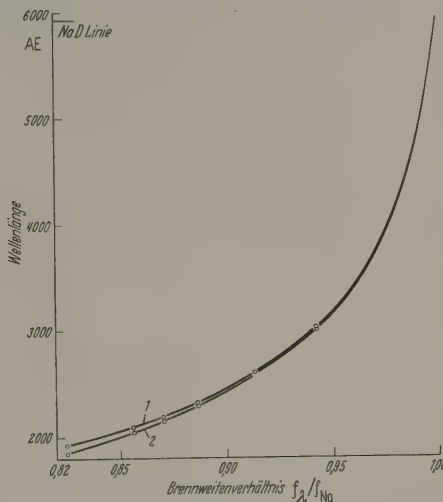


Abb. 4. Brennweiten verschiedener Quarzsorten, bezogen auf die NaD-Linie. 1 Quarzglas (Ultrasil und Suprasil), 2 Naturquarz (Bergkristall)

zweckmäßig eine Kurve an, in der die scharfen Kollimatorstellungen zu den entsprechenden Wellenlängen aufgetragen sind. Bei mehreren SEV genügt ein Scharfstellen auf den gewählten Arbeitsbereich.

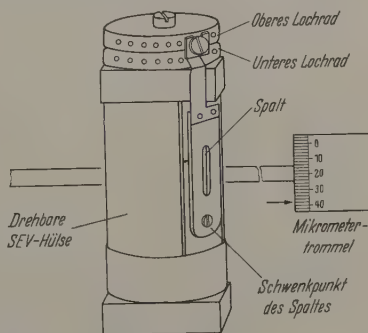


Abb. 5. Vervielfacherbehälter mit Justiervorrichtung

3.4. Prismenreflexlicht als Bezug

Die Verwendung des an der Vorderseite des Prismas reflektierten Lichts als Bezug ist gerade bei Spektrographen geringer Fokallänge von großer Bedeutung, da dadurch ein Multiplier an der Fokalebene für ein weiteres Element frei wird. Es wurden verschiedene Strahlengänge untersucht und dabei folgende Grundprinzipien der Lichtführung ermittelt: Der Bezugsmultiplier muß beleuchtungsmäßig dieselbe Lage im Strahlengang erhalten, wie die Multiplier an der Fokalebene des Spektrographen. Das an der Prismenvorderfläche reflektierte, parallele Lichtbündel darf also nicht direkt in den Multiplier fallen, da die zum Lichtbündel relativ kleine Photokathode erhebliche Ausblendungen verursachen würde. Das parallele Licht muß durch eine

Linse (Q 24) oder einen Hohlspiegel (110 M) auf der Photokathode vereinigt werden, d.h. es muß hier ein Bild des Spaltes entstehen. Diese Linse muß zweitens im Durchmesser ebenfalls so groß wie die Kollimatorlinse sein. Der Grund ist wieder derselbe wie oben. Drittens muß eine Blende wie z. B. die Zweiflügelblende beim Fuess 110 M vor dem Prisma liegen, damit das Licht für den Bezugsmultiplier in derselben Weise beschnitten wird, wie für den Multiplier in der Fokalebene. Bei Einhaltung dieser Erfahrungen erweist sich das an der Vorderseite des Prismas reflektierte Licht als Bezug einer Eisenlinie überlegen.

4. Elektrische Meßanordnung

Die Anzeigeelektronik hat drei Meßaufgaben zu erfüllen. Zum Einstellen (Profilieren) der Linien und zur Überwachung des Analysenvorgangs in der Vor-

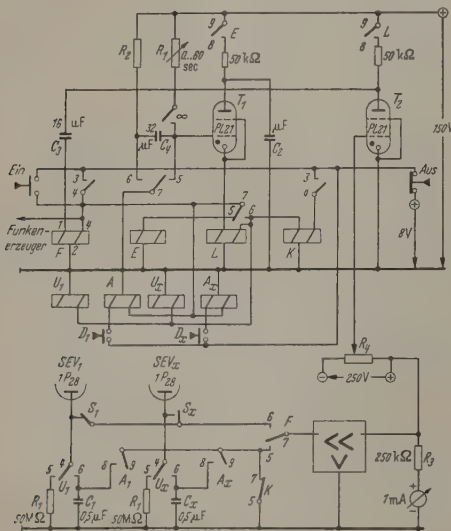


Abb. 6. Elektrische Meßanordnung

funkzeit muß die Linienintensität direkt angezeigt werden. Nach Ablauf der Vorfunkzeit, die nötig ist, um stabile Verhältnisse in der Entladestrecke zu schaffen, müssen die Linienintensitäten (Photoströme) integriert werden. Schließlich muß das Verhältnis der integrierten Linienintensitäten Analysenlinie/Bezugslinie gemessen werden. Der zeitliche Ablauf dieser drei Meßvorgänge wird durch die in Abb. 6 gezeigte Elektronik gesteuert:

a) *Direktanzeige und Vorfunkzeit.* Gemessen wird der Spannungsabfall des Photostromes am Widerstand R_1 über den Kontakt F 6–7. Die Wahl des Vervielfachers geschieht durch den Schalter S . Durch Drücken auf die Taste „Ein“ werden die Relais F und E erregt und halten sich über dem Haltekontakt F 3–4 bzw. L 5–7. Der Kondensator C_1 , der über R_2 positiv aufgeladen worden war, wird dabei durch E 5–6–7 umgepolt, so daß das Gitter des Tyratrons T_1 negativ wird; über E 8–9 wird Spannung an die Anode von T_1 gelegt. R_1 entlädt den Kondensator C_1 und zieht das Gitter von T_1 nach positiv. Nach einem Zeitablauf von $0,7 R_1 C_1$ — wie sich einfach berechnen läßt — geht das Gitter durch Null und zündet T_1 . Damit ist die Vor-

funkzeit beendet. In der Zwischenzeit sind auch die Meßkondensatoren C_x entladen, indem über F 3–4 und den Ruhekontakt L 5–7 sämtliche A -Relais erregt wurden, und die Ladungen über die Kontakte A_x 8–9 und K 5–7 abfließen konnten. Will man Linien profilieren, so stellt man den Widerstand R_1 auf ∞ und wählt mit S den gewünschten Vervielfacher.

b) *Integrieren.* Das Tyatron T_1 brennt solange, C_2 entladen ist. Diese Zeit genügt, um das Relais L zu erregen, welches sich dann über L 6–7 hält. A L 6 liegen parallel geschaltet alle U -Relais. Dies leiten jetzt den Photostrom an die Meßkondensatoren C_x . Da E abgefallen ist, werden die Verbindungen A_x 8–9 gelöst, ebenso durch die Erregung von K über L 6–7 die Erdung durch den Ruhekontakt K 5–7. Der Verstärker V zeigt jetzt die Kondensatorspannung des Bezugsvervielfachers an. Die positive Ausgangsspannung an R_3 ist 250mal so groß wie die Kondensatoreingangsspannung. Sie wird durch die frei bewegliche Spannung am Abgriff von R_4 kompensiert so daß das Gitter des Tyratrons T_2 zu Ladebeginn negativ ist. Erreicht die Spannung an R_3 die am Abgriff von R_4 , dann zündet T_2 . Die Anode von T_2 gibt einen negativen Impuls über C_3 an die Relaiswicklung F 1–2, wodurch F kurzzeitig entmagnetisiert wird und abfällt, da die Erregung F 2–1 und F 2–4 gleiche Wickselnsinn haben. Als Folge davon fällt auch L und alle U -Relais ab, T_2 löscht wegen L 8–9.

c) *Verhältnissbildung.* Bei fest eingestelltem Widerstand R_4 , durch den die Ladezeit festgelegt wird, ist die Spannung der Analysenkondensatoren C_x ein Maß für das Verhältnis Analysenlinie/Bezugslinie. Die Spannungen werden dadurch gemessen, daß die Relais A_x mit Hilfe der Drücker D_x einzeln betätigt werden und über F 5–7 an den Verstärker V gelangen. Bei Betätigung des Drückers „Aus“ fällt K ab, der Ausgangszustand ist hergestellt.

Der Verstärker ist ein dreistufiger Gleichspannungverstärker mit starker Gegenkopplung mit einer Heide (EH 900 S) als Eingang. Durch Betrieb mit kleinen Anodenspannungen (10 V) und kleinen Anodenströmen (10 μ A) konnte der Gitterstrom dieser Röhre auf 10^{-12} A herabgedrückt werden. Die Nullpunkt Konstanz beträgt ± 1 mV pro Tag.

Die Versorgungsspannung der Vervielfacher wird in einer Serie von Glühstrecken (8×150 C2) stabilisiert, deren Querstrom durch eine Pentode (F 2 A) konstant gehalten wurde. Die erreichte Konstanz beträgt $\pm 0,1\%$ bei $\pm 5\%$ Netzspannungsschwankung und einer Belastung mit 15 mA.

5. Anwendungsbeispiel

5.1. Bestimmung von Silizium in Gußeisen

Über die Bestimmung von Silizium in Gußeisen berichten bereits SCHEIBE und SCHÖNTAG [15]. Neue Arbeiten stammen von R. J. RILEY [16], ROGER BARTHEL und ALAN GOLDBLATT [17]. SCHEIBE und SCHÖNTAG sowie RILEY verwenden noch zur Analyse der kondensierten Hochspannungsfunktionen. BARTEL und GOLDBLATT schlagen eine aperiodisch gedämpfte (Multisource) Entladung vor. Die Gegenelektrode — verwenden Graphit von etwa 7 mm Durchmesser und flachen Konus — wird an Erde (negativer Pol) gelegt. Bei dieser Polung und Entladung schlägt sich auf der

analysierenden Probe Kohlenstoff nieder, der die Analyse unabhängig vom Kohlenstoffgehalt der Probe sein soll. BARTEL und GOLDBLATT können daher zur Ermittlung der Si-Eichkurve Stahlproben verwenden. In unseren Untersuchungen wurde ebenfalls eine stark empfindliche Entladung eines Mittelspannungsfunkengenerators (Type FES 70, Firma RSV) verwendet. Es wurde beobachtet werden, daß Anregungen, die auf einen Abfunkfleck keinen samt-schwarzen Niederschlag zur Folge hatten, sondern mehr zur Bildung von Oxydperlen führten, in der Analysengenauigkeit bedeutend schlechter waren. Diese schlechteren Anregungen waren durch ein höheres L und höheres C gekennzeichnet.

Die Vorfunkzeit wurde durch Aufstellen von Abfunkkurven ermittelt. Sie beträgt 4 min. Durch Erhalten der Funkenfolge auf 100 Hz konnte sie auf ein Viertel verkürzt werden. Die Siliziumwerte, die nach dem Vorfunkzeit erhalten werden, schwanken wohl wegen der stärkeren Erhitzung der Probe durch die längere Funkenfolge etwas mehr.

Als Gegenelektrode wurde eine Graphitelektrode mit 7 mm Durchmesser, Type Ringsdorf RW III verwendet. Als Form bewährte sich die „natürliche“ Abfunkelektrode am besten. Sie zeigte die geringsten Veränderungen des Elektrodenabstandes während der Analyse.

Gute Analysenergebnisse wurden nur mit weiß erhaltenden Analysenproben von homogenem Guß erhalten. Zur Erleichterung der Bearbeitung der harten Proben wurden an den Abfunkstellen Augen von $1/2$ mm Durchmesser angebracht.

Reproduzierbarkeit der Eichkurve. Fehlerbetrachtung. Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit der Silizium-Eichkurve wurde diese an mehreren Tagen hintereinander aufgenommen. Das Ergebnis dieses Versuches ist in Abb. 7. zusammengestellt. Die einzelnen Kurven wurden zum besseren Übersicht jeweils um 20 Skalenteile verschoben.

In folgender Tabelle 6 sind die chemischen Werte von fünf guten Analysenproben, die spektralanalytisch

Tabelle 6 *

Nr. Probe	Chemische Werte	Analytisches Ergebnis		Mittel des analytischen Ergebnisses	Standard-Abweichung \pm absolut	
		1. Auge	2. Auge		1. Auge	2. Auge
1	1,92	1,99	1,93	1,96	0,02	0,01
2	2,15	2,10	2,16	2,13	0,03	0,03
3	2,43	2,39	2,32	2,35	0,00	0,02
4	1,98	1,93	1,97	1,95	0,02	0,01
5	2,11	2,22	2,15	2,19	0,01	0,01

* Alle Angaben in %.

erhaltenen Silizium-Gehalte und die Standard-Abweichungen bei zehnmaliger Wiederholung der Analyse am selben Brennfleck aufgeführt. Die Tabelle übermitteln ein anschauliches Bild von dem großen Einfluß der Probenhomogenität auf das Analysenergebnis. Der Unterschied der Gehalte zwischen den beiden Augen ist mehrmals größer (2- bis 3mal) als die Standard-Abweichung bei Wiederholung der Analyse am selben Brennfleck.

Silizium konnte also in Gußeisen mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ Standardabweichung bestimmt werden.

Zusammenfassung der verwendeten Parameter für die Si-Analyse

Optik: Spektrograph 110 M von Fuess; Spalt 10μ ; Eintrittsspalhöhe $2,5\text{ mm}$; volle Öffnung; Abbildung nach PREUSS mit Rasterlinse; Prismenreflex als Bezug; Si-Linie 2881,58; Austrittsspal 30μ .

Anregung: FES 70 der Firma RSV¹; $U = 1000\text{ V}$; $C = 2\mu\text{F}$; $L = \text{Rest}$; $R = 2,5\Omega$; Zündfolge 50 Hz; Analyselektrode: Fläche; Gegenelektrode: Graphitelektroden von Ringsdorf RW III, 7 mm Durchmesser, natürliche Abfunkelektrode.

Lichtelektrik: Lichtelektrometer IV der Firma RSV¹, entwickelt von KREML und MAIERHOFER. $U_{\text{SEV } 2}$ für Silizium 1150 V, $U_{\text{SEV Bezug}}$ 680 V.

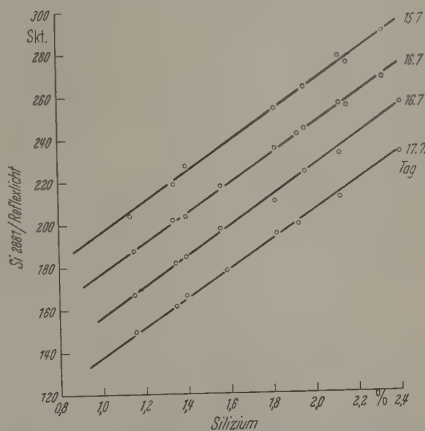


Abb. 7. Reproduzierbarkeit der Eichkurve für Silizium. (Gegenüber Kurve 15,7 sind die restlichen Kurven um 20 bzw. 40 bzw. 60 Skalenteile versetzt)

5.2. Bestimmung von Phosphor in Roheisen und Stahl

Die Bedingungen Phosphor spektrographisch zu bestimmen sind denkbar ungünstig. Von den sechs empfindlichen Phosphorlinien können zwei, nämlich die 2535,62 und 2553,31 nicht verwendet werden, da sie zu nahe an Fe-Linien liegen und nicht mehr getrennt werden können; die Linien 1774,8 und 1782,7 liegen im Vakuumgebiet. Es bleiben nur mehr die Linien PI 2136,20 und PI 2149,11, die aber zwei Kupfer-II-Linien 2135,98 und 2148,97 eng benachbart haben. Diese Schwierigkeit, diese beiden Linien zu trennen, wurde schon von mehreren Verfassern angegangen. Darüber berichtet Tabelle 7.

Zur Entscheidung, welche der beiden Phosphorlinien PI 2136,20 oder PI 2149,11 die geeignetere zur Analyse ist, wurden verschiedene Untersuchungen angestellt. Hierbei hat sich ergeben, daß die zu trennende Kupferlinie 2135,98 wesentlich stärker ist als die Kupferlinie 2148,97. Die Phosphorlinie 2136,20 wird durch die ihr benachbarte Kupferlinie, obwohl sie auf der Fokalebene eine 20μ größere Entfernung besitzt (beim 110 M), mehr gestört als die Phosphorlinie 2149,11 durch die Kupferlinie 2148,97. Die Registrierung der Schwärzung der Phosphor- und Kupferlinien bei 2136 und 2149 AE gibt Abb. 8 wieder. Wie man aus der Registrierung leicht erkennt, ist die Trennung der Phosphor- und Kupferlinie bei 2149 trotz des geringeren Abstandes besser als die der beiden Linien bei

¹ Firma RSV, Präzisionsmeßgeräte, Hechendorf (Pilsensee).

2136. Dadurch lassen sich auch die größeren Streuungen erklären, die bei Phosphoranalysen mit der 2136,20 Phosphorlinie auftreten.

Einstellung des Vervielfacherspaltes auf die Phosphorlinie PI 2149,11. Bei einer Wellenlängendifferenz von 0,14 AE der

Phosphorlinie, so muß der Ausschlag bis auf den Untergrund verschwinden. Dies ist ein Kriterium dafür, daß der gesamte optische Teil gut justiert ist (Spaltbacken parallel zu den Linien, Vervielfacherspalte in der Fokalebene) und der Einfluß der störenden Kupferlinie nahezu ausgeschaltet ist. Der Justierfehler beträgt bei diesem

Verfahren etwa $0,5 \mu$. Bei einer Linienbreite von etwa 18μ und einer Austrittsspaltbreite von 20μ ist die Genauigkeit der Bestimmung des Linienmaximums genügend.

Tabelle 7. Stand der Phosphorbestimmung

Spektrographen	Linear- dis- persion bei 2100 AE AE/mm	Abstand P/Cu Linie * in μ	Empfänger	Störung durch Cu ab	Bearbeiter
a) Großer Littrow Quarzspektrograph	1,5	93	Geiger-Müller- Zählrohr	?	HANAU und WOLFE [18]
Großer Littrow Quarzspektrograph	1,5	93	Ilford Q-2 Platte	?	BRYAN und NAHSTOLL [19]
MBLE-2 m Gitter (Paschen-Runge)	2,3	60	Vervielfacher	5%	BROOKS und BRYAN [25]
b) Quarzspektrograph mittlerer Dispersion	—	—	Vervielfacher	0,1%	HANS [23]
Hilger Medium Quarzspektrograph	5	26	Vervielfacher	0,4%	BRECKPOT [21]
Fuess 110 M Quarzspektrograph	3,8	38	Vervielfacher	1%	CARLSSON und DANIELSSON [22]
Zeiss Q 24 Quarzspektrograph	4,9	28	Vervielfacher	1%	Vorliegende Arbeit
c) 1,5 m Gitter	—	—	Vervielfacher	0,12%	Zum Vergleich
1,5 m Gitter	—	—	Vervielfacher und Geiger-Müller- Zählrohr	0,12%	HASLER und BARLEY [20] HANS [24]

Über die betriebsmäßige Bestimmung von Phosphor mit Gitterspektrographen siehe die Folge [26].

* P-Linie 2149,11, Cu-Linie 2148,97. Differenz 0,14 AE.

Phosphorlinie 2149,11 und der Kupferlinie 2148,97 beträgt der Abstand in der Fokalebene der beiden Linien beim 110 M von Fuess 38μ (Q 24 28μ ; Hilger Medium 26μ ; MBE 2 m-Gitterspektrograph 2. Ordnung 60μ). Die Justierung auf die

des Funkens) hervor und verschwindet wieder mit wachsendem L und R . Die drei verschiedenen Ladestromspannungen des Funkenerzeugers 500, 1000, 1500 V ändern den Untergrund nicht wesentlich.

Bei den hohen Phosphorgehalten des Roheisens muß die Auswahl der Anregungsparameter weniger auf Unterdrückung des Untergrundes ausgerichtet werden. Vielmehr muß versucht werden die inhomogene Verteilung des Phosphors durch einen großen Brennfleck auszumitteln. Dabei bewährte sich die Entladungsart wie sie bei der Siliziumbestimmung in Gußeisen zum Erfolg führte.

Bei der Phosphoranalyse in Stahl muß eine Anregung mit mehr Selbstinduktion (bogenähnlicher) angewendet werden, damit die Nachweisempfindlichkeit ansteigt (4 bis 5 Halbwellen). Dadurch wird aber die Streuung der Analysenwerte am selben Brennfleck größer. Dieser Nachteil wird durch bessere Homogenität der Stahlproben wieder wettgemacht (Zusammenfassung der Parameter unten).

Die Eichkurve für die Phosphoranalyse ist aus Abb. 9 zu ersehen. Da der Phosphor in den Roheisenproben sehr inhomogen verteilt ist, wurden die Proben an zwei Seitenflächen die zueinander senkrecht stehen analysiert und die Werte gemittelt. Der Untergrund (0% P \pm 125 Skt) entspricht einem P-Wert von 0,5%. Die spektroskopische Steilheit der Kurve (relative Änderung der Ordinate: relative Änderung der Abszisse) beträgt (nach Abzug des Untergrundes) 1. Die Vergrößerung der Induktivität bei der Stahlbestimmung bewirkte, daß die Nachweisempfindlichkeit von Phosphor erheblich anstieg. Die Anzeige für 0,1% Phosphor beträgt bei der Roheisenanalyse ungefähr 27 Skalenteile, bei der Stahlanalyse 300 Skalenteile also unge-

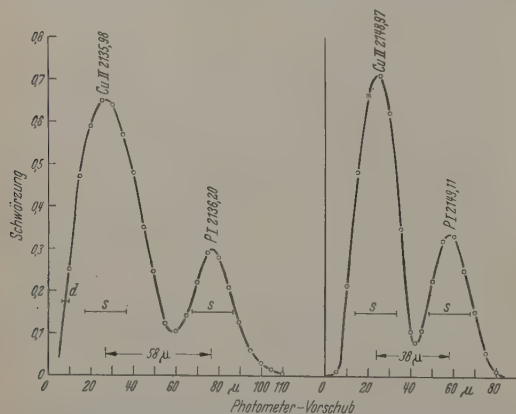


Abb. 8. Registrierung der Schwärzung der PI-Linie 2136,20 mit der Cu II-Linie 2135,98 und der PI-Linie 2149,11 mit der Cu II-Linie 2148,97. Rein-kupfer gegen Roheisen mit 2,1% Phosphor. s Bild des Eintrittspaltes auf der Fokalebene, geometrisch-optisch berechnet, d Photometerspalt

Phosphorlinie durch Abfunkt eines konzentrierten Phosphorpräparates ist sehr schwierig, da solche sehr unregelmäßig abbrennen. Weitaus genauer ist es, die Lage der Kupferlinie 2148,97 mit Reinkupfer zu bestimmen und dann den SEV um den entsprechenden Abstand weiterzudrehen. Man ermittelt dazu die genaue Lage einer bestimmten Flankenhöhe links und rechts der Kupferlinie in dem man den SEV mit der Mikrometertrommel mehrmals langsam an der Kupferlinie vorbeiführt, bis zweimal die gleichen Intensitäten erscheinen. Aus den dazugehörigen Mikrometerwerten wird die Stellung des Kupferlinienmaximums durch Mittelung erhalten. Führt man nun um den bestimmten Abstand weiter zur

das Zehnfache. Der Untergrund stieg dagegen nur das 4,7fache an. Er konnte also im Vergleich zu bei Roheisen verwendeten Anregung über die fte vermindert werden. Die spektroskopische Helligkeit beträgt wiederum 1, der Untergrund entspricht einem P-Gehalt von 0,18%. (Über die Reproduzierbarkeit der Eichkurve wurde schon an einer anderen Stelle berichtet [26 Nr. 272].)

Fehlerbetrachtungen. Zur Auffindung der Fehlerquellen wurde die Standardabweichung in dreifach verschiedener Weise bestimmt:

a) Streuung der Werte bei Wiederholung der Analyse am selben Brennpunkt. (Aus etwa 100 Proben gemittelt.) Roheisen 0,7%; Stahl 1,2%.

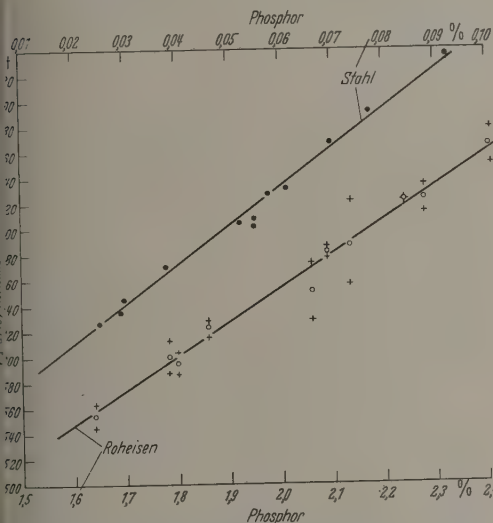


Abb. 9. Eichkurve von Phosphor in Roheisen und Stahl. xxx Analysewerte an zwei senkrecht zueinander stehenden Flächen der Probe. oooo Mittel daraus

b) Streuung der Werte bei Wiederholung der Analyse nach Abschleifen am selben Ort. (Aus etwa 100 Proben ermittelt.) Roheisen 2%; Stahl 4,8%.

c) Streuung der Werte bei Ausführung der Analyse an verschiedenen Stellen der Probe. (Aus etwa 50 Proben ermittelt.) Roheisen 5%; Stahl 5%.

Bei Roheisen sind die durch die Probeninhomogenität verursachten Analysenfehler am größten, während bei stahlelektrischen Meßfehler, Fall a), kaum ins Gewicht fällt.

Im Gegensatz dazu ist bei Stahl die Streuung der Analysenwerte kaum ortsabhängig. Der größere Fehler bei b) und c) bei Stahl ist darauf zurückzuführen, daß bei diesen geringen Gehalten die Apparatur an der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit betrieben wird und kleine Änderungen des elektrischen und optischen Untergrundes zu größeren Streuungen führen.

Zusammenstellung der verwendeten Parameter

Optik: Spektrograph 110 M mit Ultrasiloptik (Fuess); Eintrittsspalt 16 μ ; Eintrittspalthöhe 4 mm; volle Öffnung; Abbildung vor dem Spalt nach E. REUSS [12] Prismenreflexlicht als Bezug; P1-Linie 149,11; Austrittsspalt 20 μ .

Anregung: Roheisen: FES 70 (RSV). $U = 1000$ V; $C = 2 \mu F$; $L = \text{Rest}$; $R = 2,5 \Omega$; Zündfolge 50 Hz.

Stahl: FES 70. $U = 1000$ V; $C = 2 \mu F$; $L = 2,5$ mH; $R = 0,1 \Omega$; Analyselektrode: Fläche; Gegenelektrode: Graphitelektroden von Ringsdorf RW III, natürliche Abfunkenfläche, 5 mm Durchmesser; 2 mm Elektrodenabstand.

Lichtelektrik: Lichtelektrischer IV (RSV). $U_{\text{SEV1}} = 1100$ V; $U_{\text{SEV Bezug}} = 320$ V.

Analysengenauigkeit: $\pm 5\%$ bei Stahl und Roheisen.

Zusammenfassung

Es wurde in vorliegender Arbeit über die Konstruktion und den Bau eines Vierkanal-Analysenautomaten für die quantitative Emissionsspektalanalyse berichtet. Dieses Gerät besteht aus einem Adapter für vier Photovervielfacher und einer Meßelektronik zur Integration der Photoströme. Der Adapter kann an Spektrographen mittlerer Dispersion angebracht werden. Es wird die Brauchbarkeit der beiden Spektrographen 110 M und Zeiss Q 24 für die direkte lichtelektrische Auswertung untersucht. In Bezug auf Auflösung, Lichtstärke und mechanische Stabilität erwies sich der Spektrograph Fuess 110 M am geeignetsten. Die hohe Temperaturabhängigkeit dieses Spektrographen wurde durch Einbau der Anlage in einen temperaturkonstanten Kasten unterdrückt.

Um die Leistungsfähigkeit des Gerätes zu demonstrieren wurde das Problem der Silizium-Analyse in Gußeisen und das der Phosphor-Bestimmung in Roheisen und Stahl bearbeitet. Silizium konnte mit der Linie 2881,58 mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ Standardabweichung im Bereich von 1 bis 3% Gehalt bestimmt werden. Durch geeignete Wahl der Anregungsbedingungen und durch eine spezielle Abbildung gelang es auch Phosphor in Roheisen und Stahl, in letzterem bis herunter zu einem Gehalt von 0,01%, mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ zu messen. Der sonst störende Einfluß der benachbarten Kupferlinie konnte weitgehend unterdrückt werden.

Das beschriebene Gerät eignet sich auch für die Bestimmung anderer Legierungsbestandteile in Stahl, wobei gleichzeitig vier Elemente innerhalb von 3 min analysiert werden können.

Diese Arbeit wurde mit Mitteln aus dem Forschungsfond des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute durchgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

Dem Direktor unseres Institutes, Herrn Prof. Dr. G. SCHEIBE, möchten wir für seine tätige Anteilnahme an der Arbeit unseren Dank aussprechen.

Literatur: [1] NAHSTOLL, G. A., and F. R. BRYAN: J. Opt. Soc. Amer. **35**, 646 (1949). — [2] MATHIEU, F. C.: Spekt. Acta **5**, 174 (1952). — [3] MENZIES, A. C. and J. SKINNER: Mikrochimica Acta, **1955**, H. 2/3, 614. — [4] KREML, H., D. DORSCH u. H. PFUNDT: Z. angew. Phys. **8**, 16 (1956). — [5] HEGEMANN, F., u. V. CALMANN: Glastechn. Ber. **29**, 239 (1956). — [6] DIPPEL, Th.: Diss. TH München 1960. — [7] PFUNDT, H., u. H. KREML: Arch. Eisenhüttenw. **27**, 629 (1956). — [8] PACK, A., u. B. ZISCHKA: Arch. Eisenhüttenw. **30**, 407 (1959). — [9] KREML, H., u. G. SCHEIBE: Arch. Eisenhüttenw. **28**, 135 (1957). — [10] MAIERHOFER, J.: Diplom-Arbeit TH München 1956. — [11] SEITH, W., K. RUTHARDT u. W. ROLLWAGEN: Chemische Spektralanalyse. Berlin u. Göttingen 1958. — [12] REUSS, E.: Spectr. Acta **7**, 128 (1955). — [13] NORDMEYER, M.: Arch. Eisenhüttenw. **30**, 11 (1959). — [14] MAIERHOFER, J.: Diss. TH München 1958. — [15] SCHEIBE, G., u. A. SCHÖNTAG: Arch. Eisenhüttenw. **8**, 533 (1934/35). — SCHÖNTAG, A.: Beiträge

zur quantitativen Spektralanalyse. Diss. TH. München 1936. — [16] RILEY, R. V.: Spectr. Acta 4, 93 (1950). — [17] BARTEL, R., and A. GOLDBLATT: Spectr. Acta 9, 227 (1957). — [18] HANAU, R., and R. A. WOLFE: J. Opt. Soc. Amer. 38, 377 (1948). — [19] BRYAN, F. R., and G. A. NAHSTOLL: J. Opt. Soc. Amer. 38, 510 (1948). — [20] HASLER, H. F., and F. BARLEY: Spectrographer's New Letter (ARL) 14, 1 (1949). — [21] BRECKPOT, R.: G.A.M.S., 1949 Congres oct. 99. — Memoires du Centre National de Recherches Metallurgiques (C.N.R.M. Hainaut) Dez. 11, 1950. — BRECKPOT, R., and K. MARZEE: Bull. Soc. Chem. 58, 280 (1950). — [22] CARLSSON, C. G., and L. DANIELSSON: Spectr. Acta 6, 418 (1954). — [23] HANS, A.: I.R.S.I.A.

Compte rendu de Recherches, no. 1, nov. 1949. — J. Iron Ste. Inst. 166, 118 (1950). — [24] HANS, A.: J. Iron Steel Ins 140, 118 (1950). — [25] BROOKS, R. S., and F. R. BRYAN: Spectr. Acta 6, 413 (1954). — [26] Bericht Nr. 272 bis 283 d. Chemikerausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute Arch. Eisenhüttenw. 30, 407, 485, 489, 493, 541, 545, 589, 59, 655, 659, 713, 715 (1959). — [27] VIERLE, O.: Dipl.-Arb. T.H. München 1960.

Dr. JOSEF MAIERHOFER und Dr. HANS KREMPER
Physikalisch-Chemisches Institut
der Technischen Hochschule München

Optische Pyrometrie im polarisierten Licht

Von WERNER PEPPERHOFF

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 4. November 1959)

Erläuterung des Verfahrens

Aus der Tatsache, daß metallische Oberflächen unter großen Emissionswinkeln eine stark polarisierte Strahlung emittieren [1] bis [4], läßt sich ein optisches Temperaturmeßverfahren herleiten, das unter geeigneten Bedingungen mit guter Näherung die wahre

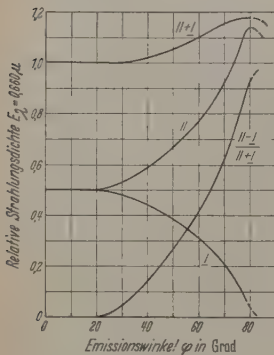


Abb. 1. Winkelabhängigkeit der Strahlung von flüssigem Roheisen

Temperatur ergibt. Es bildet insofern eine vor teilhafte Ergänzung der üblichen bekannten Verfahren, als es gerade in solchen Fällen, in denen diese nur unzureichende Ergebnisse liefern, eine gute Genauigkeit erreicht. So bereitet die Aufgabe, die wahre Temperatur metallischer Oberflächen zu ermitteln, dem Experimentator immer wieder große Schwierigkeiten. Die

Oberflächentemperaturen von metallischen

Heizleitern, von Metallproben in Erhitzungsmikroskopen, von dünnen Blechen, aber auch von hocherhitzten flüssigen Metalloberflächen, lassen sich mit den herkömmlichen Methoden kaum exakt bestimmen, denn bei thermoelektrischen Messungen besteht die oft nicht erfüllbare Forderung, die wahre Oberflächentemperatur dem Thermoelement mitzuteilen, und bei den optischen Verfahren gelingt nur in wenigen Fällen die zur Ermittlung der wahren Temperatur erforderliche Korrektur der Meßwerte auf Grund einer genügend genauen Kenntnis der Strahlungseigenschaften des Objektes.

Die Winkelabhängigkeit und die Polarisation der Metallstrahlung im roten Spektralbereich sind am Beispiel des flüssigen Roheisens in Abb. 1 dargestellt. Während die natürliche Strahlung des Eisens ($\parallel + \perp$) bis etwa $\varphi = 30^\circ$ dem Lambertischen Kosinusgesetz gehorcht, steigt bei größeren Winkeln des emittierten Strahles gegen die Flächennormale die Strahlungsdichte an und erreicht bei $\varphi = 80^\circ$ ein Maximum, das den Wert für senkrechte Emission um 18% übertrifft. Parallel zu diesen Abweichungen vom Lambertischen

Kosinusgesetz tritt eine Polarisation der Metallstrahlung auf, und zwar steigt die Intensität des Lichtes an, das parallel zur Emissionsebene schwingt, während die senkrechte Komponente abfällt. Der Polarisations-

grad $P = \frac{E^{\parallel} - E^{\perp}}{E^{\parallel} + E^{\perp}}$ beträgt bei $\varphi = 80^\circ$ über 90%.

„Parallel polarisiertes Licht“ schwingt also senkrecht zur emittierenden Metalloberfläche, d.h. parallel zur Emissionsebene, die gebildet wird von der Normale der Metalloberfläche und der Emissionsrichtung.

Die Strahlungsdichte des zur Emissionsebene parallel polarisierten Lichtes wächst bei $\varphi = 80^\circ$ um mehr als das Doppelte der senkrechten Emission an, während die senkrechte Emission unter großen Emissionswinkeln angenähert „schwarz“ wird. Da das Emissionsvermögen des flüssigen Roheisens — definiert als der Bruchteil der Strahlung eines schwarzen Körpers bei gleicher Temperatur — für die Emission in Richtung der Flächennormalen etwa 0,40 beträgt, erhöht es sich für parallel polarisiertes Licht unter $\varphi = 80^\circ$ auf über 0,90. Damit aber repräsentiert die schwarze Temperatur im parallel polarisierten Licht die bei dem Winkel $\varphi = 80^\circ$ gemessen wird, mit guter Näherung die wahre Oberflächentemperatur. In der vorliegenden Arbeit wurde geprüft, inwieweit diese Aussage Allgemeingültigkeit beanspruchen darf und wie groß die Abweichungen der schwarzen Temperatur im parallel polarisierten Licht von der wahren Temperatur bei verschiedenen Metallen mit unterschiedlicher Oberflächenbeschaffenheit sind. Für die Messungen wurde ein Mikropyrometer verwendet, dem ein Polarisationsfilter (Käsemann Ks-MIK) vorgeschaltet war. Die Eichung des Gerätes erfolgte vor einer schwarzen Körper. Der drehbar angeordnete Polarisator wurde bei den Messungen an den Metalloberflächen jeweils so eingestellt, daß der Lichtvektor parallel zur Emissionsebene stand. Die Messungen wurden im roten Spektralbereich (Pyrometerrot $\lambda = 0,660 \mu$) vorgenommen, und es erwies sich als glücklicher Umstand, daß der Vorteil, dieses Verfahren mit den üblichen Teilstrahlungs-pyrometern (Glühfadenpyrometer) durchführen zu können, aus der Tatsache folgt, daß die seitlich emittierte parallel polarisierte Strahlung der wichtigsten Metalle im sichtbaren Spektralbereich das Optimum der Annäherung an die schwarze Strahlung erreicht. Aus der Wellenlängen-

genigkeit der optischen Konstanten für Metalle; zwar, daß sowohl der Polarisationsgrad als auch Abweichungen vom Lambertschen Kosinusetz im Ultraroten größer sind als im Sichtbaren und somit eine prozentual stärkere Erhöhung der parallel polarisierten Strahlung mit zunehmendem Emissionswinkel zu erwarten ist. Ein diesem Verhalten entgegenwirkender größerer Einfluß besteht jedoch in der starken Abnahme des Emissionsvermögens mit zunehmender Wellenlänge, so daß sich insgesamt im ultravioletten Bereich ungünstigere Verhältnisse ergeben.

Meßergebnisse

In der schmelzmetallurgischen Praxis sind vielfach Möglichkeiten geboten, die optische Pyrometrie im polarisierten Licht anzuwenden, da die Bedingung, Messung unter großen Emissionswinkeln durchzuführen, in vielen Fällen infolge der großen Strahlerflächen leicht erfüllt werden kann. Über die an diesem Roheisen erreichte Genauigkeit unterrichtet Abb. 2. Die im parallel polarisierten Licht ermittelten schwarzen Temperaturen (S^{\parallel}) stimmen nahezu mit thermoelektrisch gemessenen Temperaturwerten überein, während die Abweichungen der schwarzen Temperaturen im natürlichen Licht ($S^{\parallel} + \perp$) etwa 80° betragen. Die Ergebnisse, die an verschiedenen Stellen (Hochföfenabstich, Kupolöfen, Hochföfen) gewonnen wurden, sind vom Oberflächen-

gemessen werden. Die Abweichung betrug am Schmelzpunkt des Eisens nur -4° mit einem durch die Reproduzierbarkeit der Messungen bestimmten mittleren Fehler von $\pm 1^{\circ}$. Diese geringe Abweichung entspricht

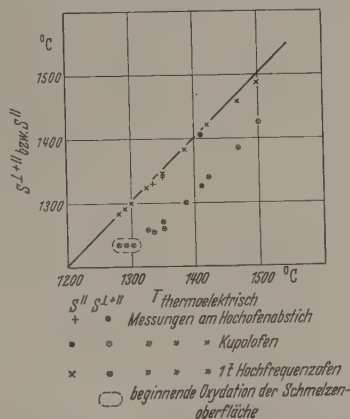


Abb. 2. Vergleich zwischen der thermoelektrisch gemessenen (wahren) Temperatur und der schwarzen Temperatur im parallel polarisierten Licht an einer flüssigen Roheisenoberfläche (Emissionswinkel $\varphi = 80^{\circ}$)

einem „Schwärzgrad“ des Eisens im parallel polarisierten Licht von 97,3%. Die aus diesem Wert ermittelte Abhängigkeit der schwarzen Temperatur im parallel polarisierten Licht S^{\parallel} von der wahren Tem-

peratur der Schmelze weitgehend unabhängig. Eine bei tieferen Temperaturen einsetzende Oxydation der Oberfläche, die sich in einer Verringerung des Unterschiedes zwischen heller und schwarzer Temperatur äußert, bewirkt eine noch vollkommenere Annäherung der schwarzen Temperatur im parallel polarisierten Licht an die wahre Temperatur. Die bei höheren Temperaturen am Hochföfen aufgetretenen Abweichungen von 15° sind auf eine starke Bewegung der Schmelzenoberfläche zurückzuführen, die insofern die Meßergebnisse beeinträchtigt, als nicht nur der gestörte Emissionswinkel $\varphi = 80^{\circ}$, sondern auch andere Emissionsrichtungen wirksam werden.

Die für festes Eisen ermittelten optischen Temperaturwerte zeigt Abb. 3. Die verwendeten blanken Reineisenbänder wurden im Wasserstoffstrom direkt elektrisch erhitzt und ebenfalls unter dem Winkel $\varphi = 80^{\circ}$ anvisiert. In Ermangelung eines geeigneten Meßverfahrens, das die wahre oberflächentemperatur dünner Bleche liefert, konnte ein exakter Vergleich der schwarzen Temperatur im parallel polarisierten Licht mit der wahren Temperatur nur am Schmelzpunkt des Eisens (1534°C) durchgeführt werden. Werden die Metallbänder bis kurz unterhalb des Schmelzpunktes erhitzt, so steigt infolge der Verdampfung und der damit verbundenen Zunahme der Stromlichte die Temperatur innerhalb weniger Minuten bis zum Schmelzpunkt an. Das Durchschmelzen der Bänder kann mit dem Mikropyrometer genau beobachtet und die dabei herrschende schwarze Temperatur sorgfältig

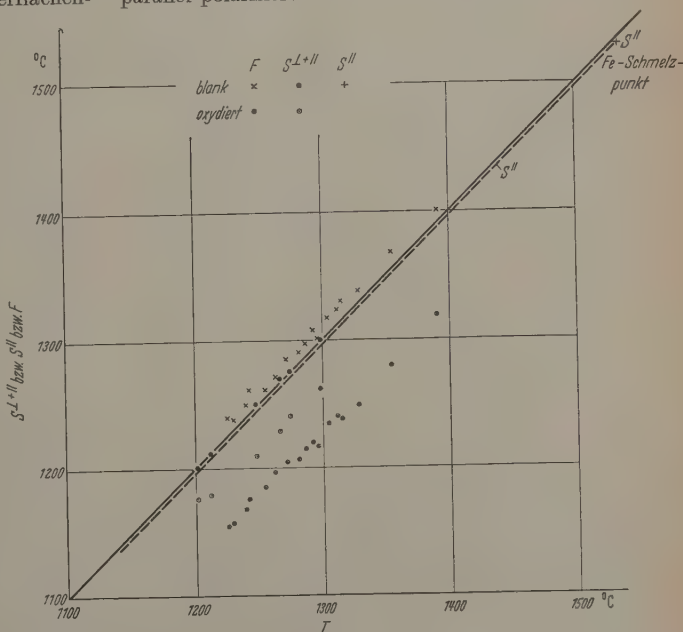


Abb. 3. Optische Temperaturwerte für glühende Eisenbleche (Emissionswinkel $\varphi = 80^{\circ}$)

peratur wird durch die gestrichelte Linie unterhalb der 45° -Geraden wiedergegeben. Unterhalb des Schmelzpunktes wurden neben S^{\parallel} die schwarzen Temperaturen im natürlichen Licht $S^{\parallel} + \perp$ und die Farbtemperaturen F bestimmt. Die Darstellung der Werte für $S^{\parallel} + \perp$ und F in Abhängigkeit von der wahren Temperatur erfolgte durch Bezug auf die Meßwerte für S^{\parallel} , deren Verknüpfung mit der wahren Temperatur oben beschrieben wurde. Die Streuung der Farbtemperatur-

werte ist auf ihre rechnerische Bestimmung aus zwei schwarzen Temperaturen S_{λ_1} und S_{λ_2} nach der Formel

$$F = \frac{1}{\lambda_2} \frac{S_2}{S_1} - \frac{1}{\lambda_1} \frac{S_1}{S_2}$$

zurückzuführen. Während λ_1 die Wellenlänge des üblichen Pyrometerrots bedeutet, wurde λ_2 durch das

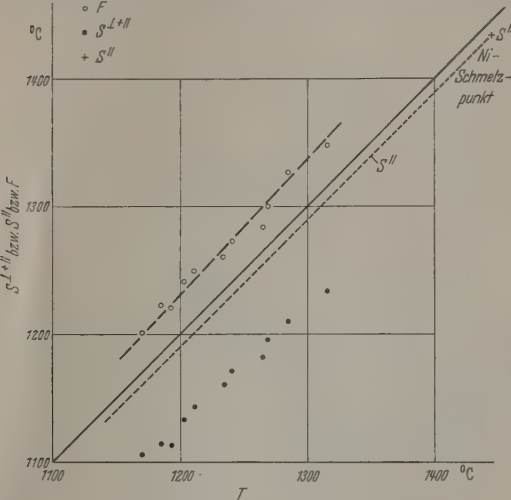


Abb. 4. Optische Temperaturwerte für Nickel (Emissionswinkel $\varphi = 80^\circ$)

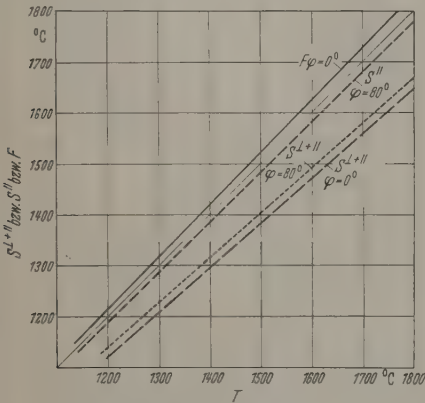


Abb. 5. Optische Temperaturwerte für Wolfram

Blaugrünfilter R 49 von Zeiss verwirklicht, dessen wirksame Wellenlänge bei 1200°C $0,504\mu$ beträgt. Dieses Verfahren besitzt leider den Nachteil, daß die Fehler der Einzelmessungen sehr ungünstig in das Endergebnis eingehen und sich vervielfachen. Da die Farbtemperaturen des Eisens etwa 15° über der wahren Temperatur liegen, kann festgestellt werden, daß die schwarze Temperatur im parallel polarisierten Licht die wahre Temperatur mit besserer Annäherung wiedergibt als die Farbtemperatur.

Die Streuung der schwarzen Temperaturen im natürlichen Licht werden durch unterschiedliche Oberflächenrauigkeiten verursacht, die sich aus verschiedenen langen Glühzeiten der Bleche bei höheren Temperaturen und dem damit verbundenen unterschiedlichen Kornwachstum ergeben. Diese unterschied-

lichen Rauigkeitsgrade wirken sich jedoch auf die schwarze Temperatur im parallel polarisierten Licht kaum aus. So wies eine geschmirgelte Eisenoberfläche gegenüber einer unbehandelten Probe eine um 15° höhere schwarze Temperatur auf, während im parallel polarisierten Licht kein meßbarer Unterschied vorhanden war. Oxydierte Eisenoberflächen besitzen eine geringere Farbtemperatur, so daß zwischen der wahren Temperatur, der schwarzen Temperatur im parallel polarisierten Licht und der Farbtemperatur nur geringe Unterschiede bestehen. Der Polarisationsgrad der oxydierten Eisenoberflächen, an denen die in Abb. 3 mitgeteilten Meßpunkte gewonnen wurden, betrug etwa 30%. Die entsprechende Erhöhung der parallel zur Emissionsebene polarisierten Strahlung bei $\varphi = 80^\circ$ um das 1,4fache führt zu einem Emissionsvermögen der Eisenoxidschicht im parallel polarisierten Licht von etwa 0,97 bis 0,99. Dieser Wert stimmt mit dem für blankes Eisen am Schmelzpunkt gefundenen Emissionsvermögen ($e^{\parallel} = 0,97_3$) überein und unterstreicht die Unabhängigkeit der Messung der schwarzen Temperatur im parallel polarisierten Licht vom Oberflächenzustand des Objektes. Der angegebene Polarisationsgrad bezieht sich auf glatte, „metallisch“ glänzende Eisenoxidschichten, die aber bei weiterem Wachstum Veränderungen erleiden, die ihre optischen Eigenschaften stark beeinflussen. Infolge der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung von Oxyd und Metall treten Wellungen und Aufrauungen der Oberflächen und letztlich Poren und Risse auf, die zu einer allmählichen Lösung der Oxydschichten von der Unterlage führen können. Diese Unregelmäßigkeiten auf der Oberfläche setzen zwar den Polarisationsgrad erheblich herab, besitzen aber eine „schwärende“ Wirkung und erhöhen somit das Emissionsvermögen.

Für Nickel (Abb. 4) ergaben sich etwas größere Abweichungen: Der durch eine „Abkühlungskurve“ ermittelte Schmelzpunkt des verwendeten Nickels betrug 1445°C , die entsprechende schwarze Temperatur im parallel polarisierten Licht 1433°C . Das etwas ungünstigere Verhalten des Nickels ist auf Grund seines geringeren Emissionsvermögens im natürlichen Licht zu erwarten. Auch die Farbtemperatur des Nickels weicht von der wahren Temperatur stärker ab (30 bis 35°), wie sein schwach gelbliches Aussehen im reflektierten Licht bei Raumtemperatur schon vermuten läßt.

Auch für Wolfram (Abb. 5) gilt ebenso wie für Eisen und Nickel die Aussage, daß die unter großen Emissionswinkeln gemessene schwarze Temperatur im parallel polarisierten Licht die wahre Temperatur besser wiedergibt als die Farbtemperatur. Offenbar erstreckt sich die günstige Anwendbarkeit der optischen Pyrometrie im polarisierten Licht auf alle Übergangsmetalle und Legierungen mit Übergangsmetall-Charakter, da deren Emissionsvermögen im sichtbaren Spektralgebiet groß genug ist, um durch die starke Winkelabhängigkeit der parallel polarisierten Strahlung eine genügende Annäherung an die schwarze Strahlung zu erfahren [5]. Die Metalle, die diese Bedingung infolge ihres geringen Emissionsvermögens im Sichtbaren nicht erfüllen (Edelmetalle, zweiseitige Metalle, Aluminium usw.), besitzen für die optische Pyrometrie ohnehin nur eine geringe Bedeutung, da sie schon bei relativ niedrigen Temperaturen schmelzen.

Zusammenfassung

Die optische Pyrometrie im polarisierten Licht ist ein Verfahren dar, das die wahre Temperatur glatter Oberflächen mit guter Näherung zu messen gestattet. Sie beruht auf der Tatsache, daß die glatten Oberflächen unter großen Emissionswinkeln eine polarisierte Strahlung emittieren. Dabei ist die Emissionsebene parallel polarisierte Strahlung bei einem Emissionswinkel $\varphi = 80^\circ$ im sichtbaren Spektralbereich angenähert „schwarz“, so daß die schwarze Temperatur, die im parallel polarisierten Licht unter einem Winkel gemessen wird, nur wenig von der wahren Temperatur abweicht. Die Unterschiede zwischen der schwarzen Temperatur im polarisierten Licht und der wahren Temperatur betragen für Eisen am Schmelzpunkt -4° , für Nickel -12° und für Kupfer -10° bei 1400°C . Somit wird die wahre Temperatur durch die schwarze Temperatur im parallel polarisierten Licht besser wiedergegeben als durch die schwarze Temperatur. Die Meßergebnisse sind von der Oberflächenbeschaffenheit der Metalle (Rauigkeit,

Oxidschichten) hinreichend unabhängig. Die Anwendbarkeit dieses Verfahrens, das immer dann durchgeführt werden kann, wenn eine Beobachtung des Strahlers unter einem großen Emissionswinkel ($\varphi = 80^\circ$) möglich ist, erstreckt sich auf alle genügend hochschmelzenden Metalle und Legierungen, für die die optischen Temperaturmeßverfahren von Bedeutung sind. Zur Durchführung der Messungen bedürfen die üblichen Teilstrahlungs-pyrometer nur eines vorgeschalteten Polarisationsfilters, das jeweils so eingestellt wird, daß der Lichtvektor parallel zur Emissionsebene des Objektes steht.

Literatur: [1] LAUE, M. V., u. F. MARTENS: Verh. dtsh. phys. Ges. **9**, 522 (1907). — [2] WORTHING, A. G.: Astrophys. J. **36**, 345 (1912). — [3] CZERNY, M.: Z. Physik **26**, 182 (1924). — [4] PEPPERHOFF, W.: Arch. Eisenhüttenwes. **30**, 131 (1959). — [5] PEPPERHOFF, W.: Temperaturstrahlung, S. 50ff. Darmstadt: Dr. Dietrich Steinkopff 1956.

Dr. WERNER PEPPERHOFF
Mannesmann-Forschungsinstitut G. m. b. H.
Duisburg-Huckingen

Analyse der Gleichstromkennlinie von Selengleichrichtern

Von HANS LAUCKNER

Mit 10 Textabbildungen

(Eingegangen am 21. Oktober 1959)

1. Die Theorie der Gleichrichtung am Metall-Halbleiterkontakt

Vor 20 Jahren gelang es, den Grundmechanismus der Gleichrichtung am Kontakt eines Halbleiters mit einem Metall in noch heute gültiger Weise aufzuklären. Die Kennliniengleichungen theoretisch abzuleiten (SCHOTTKY [1], SCHOTTKY [2]). Entsprechend den Eigenschaften der damals untersuchten Halbleiter wurde in den Rechnungen die Annahme zugrunde gelegt, daß im Halbleiter die Löcher und Elektronen gleichmäßig verteilt sind und mit den Akzeptoren bzw. Donatoren im Gleichgewicht befinden. Das änderte sich besonders am Orte des Kontakts mit einer Metall- Elektrode. Nach SCHOTTKY besteht zwischen der Konzentration der Stromträger (Elektronen oder Löcher) im Halbleiter ein Gleichgewicht, bei dem das Metall die Konzentration der Stromträger auf einem konstanten Wert hält („Randkonzentration“). Dieser Wert hängt außer von der Temperatur nur von der Austrittsarbeit des Metalls ab. Der Kontakt zeigt Gleichrichtung, wenn dabei die Konzentration der Stromträger am Kontakt gegenüber dem Wert im Halbleiterinnern erniedrigt wird. Im entgegen-

gesetzten Fall ist der Kontakt ohmsch. Der Mechanismus der Gleichrichtung spielt sich in der Randschicht an den Kontakt angrenzenden Halbleiterschicht ab. Diese Randschicht braucht chemisch nicht verschieden vom übrigen Halbleiter zu sein, bei technischen Gleichrichtern ist sie jedoch stets verändert (hemische Randschicht“). In der Theorie von SCHOTTKY drängt das auch ohne angelegte Klemmen- spannung am Kontakt bestehende elektrische Feld die Stromträger, beim Selen die Löcher, zurück, es

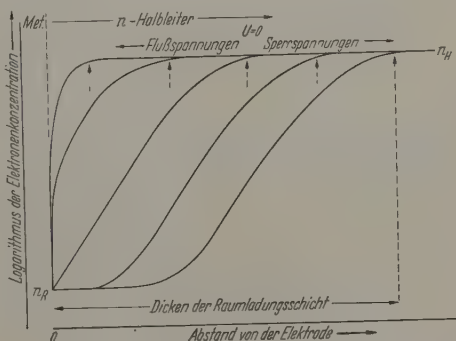


Abb. 1. Mechanismus der Gleichrichtung am Kontakt eines Metalls mit einem n -Halbleiter nach SCHOTTKY (schematisch). Ein ohne Außenspannung bestehendes Feld drängt die Leitungselektronen von der Elektrode fort ($U = 0$). Flußspannungen schwächen, Sperrspannungen verstärken dieses Feld. Die Diffusion wirkt dem Feld entgegen. Sie bestimmt den Strom in Flußrichtung, der Sperrstrom wird vom Feld bestimmt.

Gleichgewichtsverteilung der Stromträger die sog. Boltzmann-Verteilung (Abb. 1). Anlegen einer Klemmenspannung schwächt entweder das Feld und läßt die Diffusion überwiegen (Flußrichtung) oder verstärkt das Feld (Sperrrichtung). Es stellen sich neue, von der Gleichgewichtsverteilung abweichende stationäre Verteilungen ein, wobei die Raumladungszonen schrumpfen bzw. sich ausdehnen. Die Gleichrichtung beruht darauf, daß die Diffusion in Flußrichtung um Größenordnungen höhere Ströme zu erzeugen vermag als das elektrische Feld in Sperrrichtung. Wie SPENKE [4]

zeigte, ergibt sich für den Selengleichrichter mit guter Näherung die Kennliniengleichung

$$j = e \cdot b \cdot p_R \cdot \mathcal{E}_R \left[\exp\left(\frac{eU}{kT}\right) - 1 \right] \quad (1)$$

(e = Elementarladung, b = Beweglichkeit der Löcher, $\mathcal{E}_R = \mathcal{E}_R(U)$ = Feldstärke am Kontakt ($x=0$), p_R = Randdichte der Löcher, kT/e = Temperaturspannung = 25 mV bei Zimmertemperatur). U ist die Klemmenspannung, vermindert um den ohmschen Spannungsabfall im Halbleiter. U und die Stromdichte j werden in Flußrichtung positiv, in Sperrrichtung negativ gerechnet. Beim Selengleichrichter liegt in Flußrichtung die negative Spannung an der Deckelektrode.

Bei größeren Flußspannungen bestimmt allein das erste Glied in der Klammer den Strom, bei größeren Sperrspannungen das zweite Glied. Die Spannungsabhängigkeit der Randfeldstärke \mathcal{E}_R tritt nur in letzterem Fall stärker in Erscheinung, in Flußrichtung überwiegt die Exponentialfunktion.

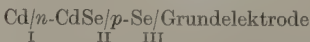
Die exakte Gleichung der Theorie weicht von der Näherungsgleichung in der Weise ab, daß j dem Werte ∞ zustrebt, wenn U sich einer Spannung V_D (Diffusionsspannung) nähert, die auch bei Stromlosigkeit als Potentialdifferenz zwischen dem Metall und dem Halbleiter besteht. Diese Abweichung tritt erst bei hohen Strömen in Erscheinung, so daß sich aus der Gl. (1) bei mittleren Strömen angenähert eine Gerade der Steilheit e/kT ergibt, wenn man den Strom (in natürlichem Logarithmus aufgetragen) gegen die Randschichtspannung U darstellt.

1.1. Abweichung der Gleichstromkennlinie des Selengleichrichters von der Theorie

Erfahrungsgemäß genügen die am Selengleichrichter gemessenen Stromspannungskennlinien nicht der theoretischen Formel (1). Sie weichen sowohl bei kleinen Fluß- und Sperrspannungen vom theoretischen Verlauf ab als auch in der Steilheit der logarithmisch aufgetragenen Flußkennlinie, die dann stets flacher verläuft [3]. Die Abweichung der Steilheit ist am geringsten, wenn, wie im Falle einer frisch aufgetragenen Deckelektrode aus Wismut, keine merkliche Zwischenschicht aus dem Selenid vorhanden ist, sie ist groß beim technischen Selengleichrichter und ist zu verstehen als Folge davon, daß die gleichrichtende Halbleiteranordnung anders aufgebaut ist als das Modell, das der theoretischen Formel zugrunde liegt.

1.2. Der technische Selengleichrichter als n - p -Kontakt

Die technischen Gleichrichter verwenden als Deckelektrode eine Cadmiumlegierung, die mit dem Selen eine dünne Reaktionsschicht von n -leitendem CdSe bildet [5]. Eine Theorie müßte also die Anordnung



behandeln. Der Kontakt III ist nichtsperrend. Das Experiment ergibt, daß sich der Gleichrichtungsmechanismus an der Grenze II abspielt. Der Kontakt I mit der Elektrode sollte im Idealfall ebenfalls nichtsperrend sein.

Anordnungen mit Schichtungen von Elektroden und im Gitter verschiedenen Halbleitern wurden von GUBANOW theoretisch behandelt [6]. Es ergeben sich viele Möglichkeiten mit komplizierten Gleichungen für die Stromspannungskennlinie. Die theoretische Behandlung des Selengleichrichters auf dieser Grundlage wäre aber aus folgendem Grunde nicht ohne weiteres fruchtbar:

Zweifelloos sind beim Selengleichrichter eine Reihe von Nebeneffekten dem eigentlichen Gleichrichtungsmechanismus überlagert. Man kann das idealisierte Modell, das man jeder Theorie zugrunde legen muß, nicht im Experiment realisieren, besonders wenn es sich um einen polykristallinen Halbleiter handelt. Es gilt darum, durch eine Analyse der Messungen die Nebeneffekte zu erkennen und vom Grundmechanismus abzutrennen. Von einer so gewonnenen Grundgleichung ist aber zu erhoffen, daß sie einen Hinweis gibt, von welcher Art der Gleichrichtungsmechanismus ist.

Doch auch für die Beurteilung von Gleichrichtern z. B. bei der Entwicklungsarbeit, ist es nützlich, gemessene Werte in Teilgrößen zu zerlegen. Es ist zu fordern, daß die Analyse zu wirklich vorhandenen Teilvorgängen führt. Vor allem mit diesem Ziele wird eine phänomenologische Untersuchung der Stromspannungskennlinie (in der Folge kurz „Kennlinie“ genannt) vorgenommen, über die nun berichtet werden soll. Inwieweit sich dabei Hinweise auf den physikalischen Mechanismus der Gleichrichtung ergeben, so im letzten Abschnitt diskutiert werden.

2. Die Phänomenologie der Gleichstromkennlinie

Um die sich in der Kennlinie überlagernden Teileffekte zu erkennen, waren Messungen an Gleichrichtern, die in dieser oder jener Hinsicht extremen Eigenschaften haben, besonders aufschlußreich, da sich bei ihnen Nebeneffekte deutlicher vom Grundmechanismus abheben als bei technischen Gleichrichtern. Auf Besonderheiten, die sich dabei ergaben, soll hier nicht ausführlich eingegangen werden, die Darstellung wird sich auf das allen Meßobjekten gemeinsame Verhalten beschränken und sich besonders mit dem Gleichrichter mit cadmiumhaltiger Deckelektrode befassen. Angeführte Beispiele lassen keine quantitativen Rückschlüsse auf im Handel befindliche Gleichrichter zu.

2.1. Zerlegung der Gleichstromkennlinie in Teileffekte

2.1.1. Messungen der (U, j) -Kennlinien von Selengleichrichtern führten zu der Beobachtung, daß in den meisten Fällen einer Grundgleichung der Gleichrichtung

$$j = j_0(\exp(U/A) - 1) \quad (2)$$

genügt wird, wenn man an den gemessenen Spannungen U_1 und Stromdichten j_1 einige einfache und sinnvolle Korrekturen anbringt. Diese beherrschen jeweils Teilbereiche I bis V der Kennlinie, deren Gesamtverlauf Abb. 2 schematisch wiedergibt. In Abb. 2 sind auch die „Nebeneffekte“ in ihrem Zusammenwirken mit einem idealen, der Gl. (2) folgende Gleichrichter als Ersatzschaltbild dargestellt. Wie sich als Korrekturen an einer gemessenen Kennlinie anbringen, zur Grundkennlinie (2) führen, zeigt Abb. 2 in halblogarithmischer Darstellung.

in einzelnen sind es folgende Größen, die als Zuleitwert auftreten:

1.2. Die Halbleiterbezirke, die nicht zur Raumladungsschicht gehören, haben pro Flächeneinheit ohmschen Widerstand R_b (Bahnwiderstand), so daß der Strom j_1 eine „Bahnspannung“ $j_1 \cdot R_b$ erzeugt. Diese addiert sich zur Randschichtspannung U , die spannungsabhängig ist, und ergibt so die Klemmenspannung

$$U_1 = U + j_1 \cdot R_b. \quad (3)$$

1.3. Bei kleinen Fluß- und Sperrspannungen (Abb. III) wird ein Nebenschluß mit dem Leitwert G_L bemerkbar, der die Sperrschicht überbrückt. Aus (2) errechnete Nullwiderstand

$$R_0 \equiv \left(\frac{dU_1}{dj_1} \right)_{U=0} = \frac{A}{j_0}, \quad (4)$$

der sich also aus Messungen im mittleren Flußbereich gewinnen läßt, ist daher höher als der Wert, den man bei kleinen Spannungen erhalten würde:

$$R_0 = \frac{U_1}{j_1} \quad U_1 \ll A. \quad (4a)$$

Im Sperrbereich strebt der differentielle Leitwert

$$G_{\text{diff}} \equiv \frac{dj_1}{dU_1}$$

gegen dem durch (2) geforderten Grenzwert Null zu, gegen einen Sättigungswert

$$j_s \equiv j_0 \quad (5)$$

entsprechen würde, sondern zunächst dem Wert G_L jenes ohmschen Nebenschlusses. G_L kann aus dem Anfang der Sperrkennlinie bestimmt werden und ermöglicht eine „Korrektur“ der Meßwerte, die dann der Sperrstrom in einem gewissen Spannungsbereich Sättigungsverlauf hat².

2.1.4. Bei etwas höheren Sperrspannungen (Bereich IV) (bei Zimmertemperatur meist $> 0,5$ V) erreicht der Strom durch den nichtlinearen Nebenschluß G_L die Größenordnung des Sperrstromes. Er läßt sich durch die empirische Formel

$$j' = b \cdot U^3 \quad (6)$$

beschreiben, der den „mittleren“ Bereich IV der Sperrkennlinie beherrscht.

2.1.5. Im Bereich V, in dem die Betriebsspannung liegt, steigt der Strom (im Ersatzschaltbild durch den nichtlinearen Leitwert g_{Br} repräsentiert) mit der Spannungserhöhung an (Abbruchbereich). Man kann für seine Spannungsabhängigkeit, für die ein einfacher Ausdruck bekannt ist, setzen

$$j'' = F(U). \quad (7)$$

2.1.6. Für die gemessene Kennlinie läßt sich demnach schreiben

$$j_1 = f(U_1) = j_0 \left(\exp \left(\frac{U_1 - j_1 \cdot R_b}{A} \right) - 1 \right) + U_1 \cdot G_L + [b \cdot U_1^3 - F(U_1)]_{U < 0}. \quad (8)$$

Bei der Ableitung wurde berücksichtigt, daß der Bahnwiderstand nur im Bereich I eine merkliche Abweichung der

Sperrschichtspannung U von der Klemmenspannung U_1 bewirkt. — Der letzte Klammerausdruck verschwindet für Flußspannungen.

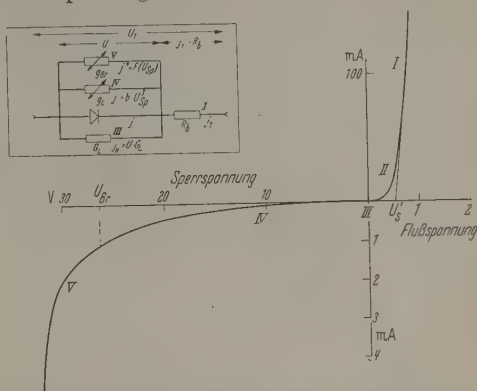


Abb. 2. Schematische Darstellung des Verlaufs der Kennlinie eines Selengleichrichters. U_1 (scheinbare) Schließspannung. U_{Br} Abbruchspannung. Im Ersatzschaltbild ist durch lineare und nichtlineare Widerstände dargestellt, wie sich dem Strom j durch einen idealen Gleichrichter Nebenströme überlagern. Die Klemmenspannung U , fällt zum Teil in einem Vorwiderstand ab. Bei den Widerständen ist eingezeichnet, welchen der Kennlinienbereiche I bis V sie beherrschen

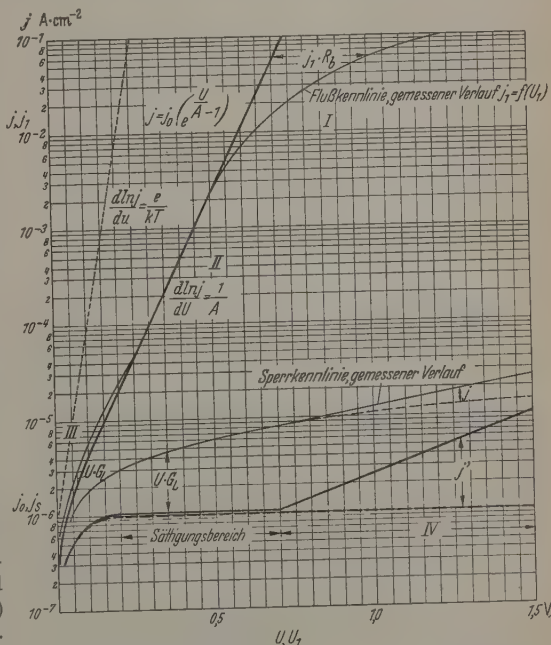


Abb. 3. Zerlegung einer gemessenen Kennlinie in Teilvorgänge (schematisch)
 $j_1, U_1 =$ Meßgrößen; — Gemessener Verlauf;
 $j_1 \cdot R_b =$ Bahnschichtspannung; — Kennlinie nach Korrektur mit R_b und G_L ;
 $U_1 - j_1 \cdot R_b = U =$ Randschichtspannung;
 $G_L =$ Ohmscher Nebenschlußleitwert $j \approx j_1 - U_1 \cdot G_L$;
 $j' =$ Zusatzstrom ($j' = b \cdot U_{sp}^3$). — Verlauf ohne „Zusatzstrom“

2.2. Experimentelle Prüfung

Die Gültigkeit der Gl. (8) muß am Versuchsmaterial in dreierlei Hinsicht geprüft werden.

1. Ist zu untersuchen, ob sich aus den gemessenen Kennlinien jeweils Konstanten j_0, A, R_b, G_L errechnen

¹ Hier wurde die Approximation $e^x \approx 1 + x$, $x \ll 1$ benutzt.
² Man trägt etwa j_1 gegen U_1 auf und bestimmt G_L aus dem linearen Bereich. Siehe auch 2.2.7.3.

lassen, so daß Gl. (8) im gesamten Flußgebiet ($U_1 > 0$) und im Anfang des Sperrgebiets ($U_1 < 0$) gilt. Dort sollte der durch den Klammerausdruck repräsentierte nichtlineare Nebenschluß erst ab Spannungen von einigen Zehntel Volt wirksam werden und dann zunächst dem U^3 -Gesetz (6) folgen. — Das soll außer für den Gleichrichter mit Cd-Elektrode für einige andere experimentelle Typen gezeigt werden.

2. Ist dann zu prüfen, inwieweit die in (8) zusammengefaßten Teileffekte den Änderungen der Meßtemperatur in der Weise sinnvoll folgen, daß der Hinweis gegeben würde, daß mit ihnen wirklich Teilmechanismen erfaßt sind. — Das soll für einen Gleichrichter mit cadmiumhaltiger Elektrode ausgeführt werden.

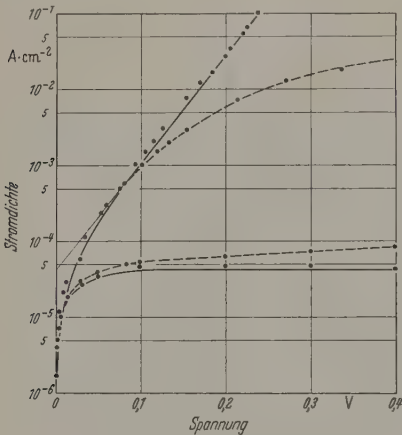


Abb. 4. Kennlinie eines Gleichrichters mit Wismutelektrode. — — — Meßwerte; — — — Meßwerte nach Korrektur mit $R_b = 8,4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ und $G_L = 100 \mu\text{S cm}^2$; Kurve nach Gl. (2) berechnet. ($A = 30 \text{ mV}$; $j_0 = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)

3. Eine weitere Stütze für die Realität der Teileffekte ist es, wenn sie Änderungen der Herstellungsparameter in vernünftiger Weise folgen. — Hierauf soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Im folgenden sollen zunächst durch Messungen bei Zimmertemperatur erhaltene Ergebnisse aufgeführt werden. Die Messungen des Temperaturverhaltens werden in einem gesonderten Abschnitt (2.2.7.) behandelt.

2.2.1. *Messung der Stromspannungskennlinie.* Mißt man den Flußstrom zuerst mit steigender, dann zurück mit fallender Spannung, so erhält man eine Schleife: die „rückwärts“ aufgenommenen Meßpunkte liegen dabei um so tiefer im Strom, je höher die höchste Stromdichte war (vgl. Abb. 5). Der rückläufige Ast läßt sich während einiger Minuten reproduzierbar in beiden Richtungen durchlaufen, er wird daher zweckmäßig der Auswertung zugrunde gelegt. Erreicht man nicht wieder den ersten Höchstwert der Spannung, so verschiebt sich die Kennlinie langsam wieder auf die Kurve des ersten Anstiegs zu. Der ganze Zyklus kann beliebig oft wiederholt werden.

Da bei höheren Stromdichten die Temperaturerhöhung der Gleichrichterplatte die Messungen verfälscht, wurde die Stromdichte von 100 mA cm^{-2} meist nicht überschritten und, von diesem Wert ausgehend, die Flußkennlinie mit sinkender Spannung aufgenommen und anschließend die Sperrkennlinie mit

steigender Spannung. Bei größeren Spannungen als 1 bis 2 V wurden, wie erwähnt, meist zeitliche Änderungen bemerkbar. Es wurde nur der Teil der Sperrkennlinie ausgewertet, in dem reproduzierbare Ablesungen der Meßwerte möglich waren.

2.2.2. *Bereich I:* Die Flußkennlinie bei hohen Stromdichten. Die Ermittlung des Bahnwiderstandes

Aus der empirischen Gl. (8) der Kennlinie ergibt sich unter Vernachlässigung von G_L der differentielle Widerstand (Innenwiderstand) R_i .

$$R_i \equiv \frac{dU_1}{dj_1} = R_b + \frac{A}{j_1 + j_0} \quad (9)$$

oder für große Ströme

$$R_i \approx R_b + \frac{A}{j_1}. \quad (9a)$$

Zur direkten Messung von R_i wurde dem Gleichstrom j ein Wechselstrom $j_{\sim} \ll j_1$ zugefügt, der am Innenwiderstand eine Wechselspannung $U_{\sim} = j_{\sim} \cdot R_i$ erzeugt. Der ohmsche Bahnwiderstand läßt sich dann durch graphische Auftragung von R_i gegen den reziproken Strom ermitteln. Gleichzeitig erhält man die Konstante A , welche die Steilheit der Randschichtkennlinie bestimmt.

Mit dieser Methode wurde die Gültigkeit von (8) bis zu Stromdichten von 300 mA cm^{-2} an Gleichrichtern mit cadmiumhaltiger Elektrode bestätigt. In den meisten Fällen wurde R_b aber durch Probieren als der Widerstand gefunden, der vom abgekrümmten Teil der logarithmischen Kennlinie auf die Verlängerung des geradlinigen mittleren Teils führt, wenn man von der Klemmenspannung die Bahnspannung $j_1 \cdot R_i$ abzieht.

In keinem Falle wurde gefunden, daß sich die Randschichtkennlinie nach oben abkrümmt. In einer Reihe von Fällen wurde im Gegenteil beobachtet, daß die um den Bahnwiderstand korrigierte Kennlinie bei Stromdichten zwischen 10 und 100 mA cm^{-2} einen Knick hat und etwas flacher geradlinig weiterläuft!

2.2.3. *Bereich II.* Die Flußkennlinie bei kleineren und mittleren Strömen. — Die Steilheit der logarithmischen Flußkennlinie.

An einem umfangreichen Material wurde geprüft, ob sich die gesamte Flußkennlinie nach Berücksichtigung der Bahnspannung und eines Nebenschlußleitzers durch Gl. (2) darstellen läßt. Für Spannungen $> 3 \text{ A}$ erhält man beim Auftragen von $\log j$ gegen U stets eine Gerade. Der gekrümmte Teil der logarithmischen Kennlinie wurde bei kleineren Spannungen aus Gl. (2) berechnet und mit den Meßwerten verglichen. Dabei wurden die Konstanten j_0 und A , die aus dem geraden Bereich erhalten werden, in (2) eingesetzt. (Ebenso wurde der Anfangsverlauf in Sperrrichtung berechnet).

Am steilsten verläuft die logarithmische Flußkennlinie bei einem Gleichrichter mit aufgedampfter Wismutelektrode ($A = 30 \text{ mV}$) (Abb. 4). Bei Elektroden aus Cadmiumlegierungen, bei denen sich also eine Zwischenschicht von n -leitendem CdSe ausgebildet hat, beobachtet man Werte von $A = 40$ bis 60 mV .

¹ In der linearen Darstellung der Kennlinie verläuft die Flußkennlinie daher nicht asymptotisch in eine geneigte Gerade, die die Spannungsachse in U_g (Schleusenspannung) schneidet. Vielmehr gilt für den Schnittpunkt der Tangente für $j_1 \gg j_0$

$$U_i \approx A [\ln(j_1/j_0) - 1].$$

bei der Wert 50 mV bevorzugt auftritt (Abb. 5).
lere Kennlinien als $A = 50$ mV treten hier unter
ssen Versuchsbedingungen auf, bei denen eine
nders dünne Zwischenschicht erhalten wird.
Bei manchen Herstellungsverfahren wird zwischen
Selenschicht und die Deckelektrode ein dünner
film gebracht. Ist er sehr dünn, so erzeugt er
n Vielporenkontakt und verkleinert die wahre
taktfläche der Deckelektrode mit der Sperrschicht.
logarithmische Flußkennlinie verschiebt sich par-
zu kleineren Strömen (die Stromdichten der Ord-
ind also auf die scheinbare Kontaktfläche bezogen)
b. 6). Da sich die aus den Poren kommenden
mlinien nach Durchdringung der Randschicht

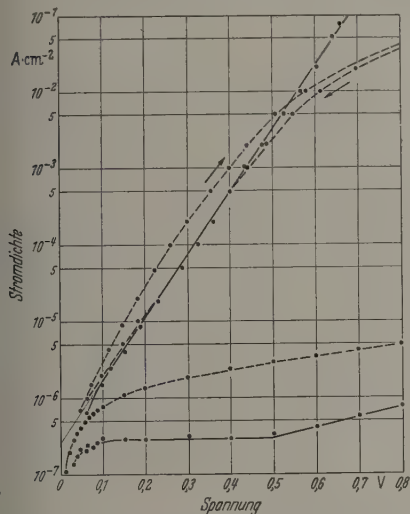


Abb. 5. Kennlinie eines Gleichrichters mit Elektrode aus Cd-Legierung.
— Meßwerte ansteigend und abfallend gemessen; — Meßwerte
fallend, nach Korrektur mit $R_s = 7,0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ und $G_L = 5,3 \mu\text{S cm}^{-2}$,
— nach Gl. (2) berechnet ($A = 53$ mV, $j_s = 0,29 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)

breiten und bei genügend kleinem Abstand der
en bald den ganzen Querschnitt des Halbleiters
ogen erfüllen, ändert sich der Bahnwiderstand nur
ig. In der linearen Darstellung (Abb. 8) äußert
die Wirkung der Lackschicht als Erhöhung der
einbaren) Schleusenspannung. Erst bei dickeren
kschichten erhöht sich der Bahnwiderstand. Dann
läuft auch die logarithmische Flußkennlinie sehr
h ($A = 100$ mV!). Man kann annehmen, daß der
om nun den Lackfilm durchdringt und ein Teil der
nnung längs des Filmes abfällt.

2.2.4. Bereich III. Der „Sättigungsanteil“ der
rkennlinie. Der ohmsche Nebenschlußleitwert.
In den ohmschen Nebenschluß, dessen Leitwert G_L
n aus dem Anfang der Sperrkennlinie bestimmen
n, geht naturgemäß jeder Leckwiderstand ein, der
a durch das Herstellungsverfahren bewirkt wird:
Nebenschlüsse zur Sperrschicht an Störungen der
ntextur. Ferner kann man in Bereichen der
stallitdimensionen Leckströme an Korngrenzen
nuten. Im Gegensatz zu den einkristallinen Halb-
ern läßt sich darum beim Selen der Leckwiderstand
et durch gesteigerte Sorgfalt beliebig klein machen:
n die Untersuchung ergab, daß außer dem „akzi-
stellen“ Nebenschluß durch Faktoren der erst-
annten Art, der beseitigt werden kann, eine untere

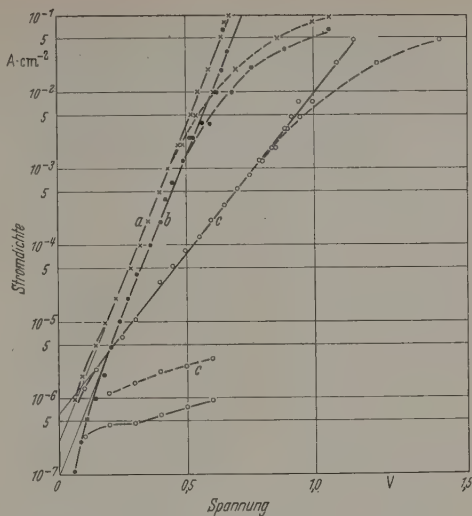


Abb. 6. Einfluß von Lackzwischenschichten auf den Kennlinienverlauf.
a Ohne Lackfilm, b mit dünnem Lackfilm, c mit dickem Lackfilm. Deck-
elektrode: Cd-Legierung. Uniformiert

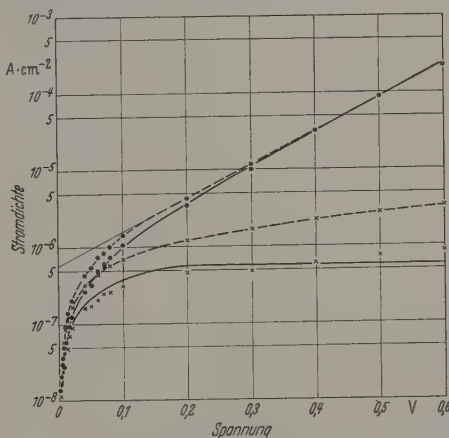


Abb. 7. Verlauf der Kennlinie von c (s. Abb. 6) bei kleinen Spannungen.
— Meßwerte; — berechneter Verlauf nach Gl. (2) ($A = 100$ mV,
 $j_s = 5,7 \cdot 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$), eingetragen korrigierte Meßwerte ($G_L = 4 \mu\text{S cm}^{-2}$)

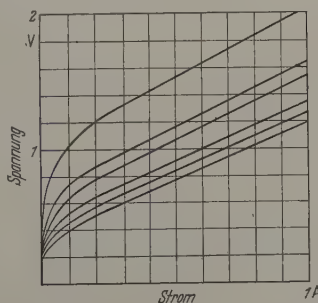


Abb. 8. Flußkennlinien von Selengleichrichtern mit Lackzwischenschich-
ten. Relative Filmdicken von unten nach oben: 0, 9, 11, 20, 33, 100.
Elektrodenfläche $7,5 \text{ cm}^2$

Grenze für G_L besteht, so kann hierfür eine durch die
polykristalline Beschaffenheit des Halbleiters ent-
standene Inhomogenität des Kontaktes zwischen
Elektrode und Halbleiter verantwortlich gemacht
werden. Doch kann dieser restliche Leitwert auch

auf einer ohmschen Komponente beruhen, die sich aus der Kennlinie des Grundmechanismus der Gleichrichtung abspalten läßt. Für die Existenz eines solchen „inhärenten“ Nebenschlusses spricht, daß dieser untere Grenzwert für G_L für sehr viele untersuchte Exemplare von Gleichrichtern mit cadmiumhaltiger Elektrode in einem annähernd konstanten Verhältnis zum Sättigungsstrom j_s steht. Bei Zimmertemperatur ergab sich in vielen Fällen

$$G_L/j_s \approx 10 \text{ V}^{-1}. \quad (10)$$

Als „inhärent“ muß auch die von SCHOTTKY [2c] diskutierte Paßleitung gelten. Sie ist keine Folge von Strukturstörungen, sondern beruht auf statistischen Schwankungen der Verteilung der Akzeptorionen. Dabei entstehen an Häufungsstellen Einbuchtungen der Sperrschicht. An Stellen, wo diese nur noch 10^{-7} cm und weniger dick ist, bewirken Tunneleffekt und Bildkraft völlige Durchlässigkeit für die Stromträger. Zudem reicht bei einer Sperrschichtdicke von 10^{-6} cm schon eine Lage von Akzeptorionen aus, die Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Halbleiterinnerem zu bestreiten, wodurch die Entstehung diskreter durchlässiger Bereiche noch begünstigt wird. — Der Gesamtleitwert der Pässe sollte mit wachsender Sperrspannung ansteigen, doch ist hierfür keine Gleichung bekannt. Deuten wir den beobachteten ohmschen Nebenschluß als Paßleitung, so müßte jedoch für kleine Spannungen praktisch ihr Leitwert konstant sein. — Da Paßleitwert und die Größe j_s beide von der Diffusionsspannung und der Akzeptordichte abhängen, läßt sich eine feste Relation beider Größen verstehen.

Der nach Abziehen der ohmschen Komponente verbleibende Sättigungswert j_s des Sperrstroms stimmt in den meisten Fällen mit dem Strom j_0 im Schnittpunkt der logarithmischen Flußgeraden mit der Ordinatenachse gut überein. (Vgl. Abb. 4 bis 7.) Das gilt sogar für Gleichrichter mit noch flacherem Verlauf der log Flußkennlinie, wie den Gleichrichter mit dicker Lackzwischenenschicht ($\Delta = 100$ mV). Wie aus den Abb. 4, 5 und 7 zu ersehen, genügen auch die gekrümmten Anfangsteile von Fluß- und Sperrkennlinie der Gl. (2), wenn man den Nebenschluß berücksichtigt¹. Diese Übereinstimmung einer allein aus der Flußkennlinie bei mittleren und höheren Strömen gewonnenen Konstante mit einer allein aus der Sperrkennlinie abgeleiteten spricht dafür, daß man beide Richtungen der Kennlinie mit der gleichen Exponentialfunktion (2) beschreiben darf und daß wenigstens dem Hauptanteil des Nebenschlußleitwertes nur der Charakter eines Nebeneffekts zukommt.

2.2.5. Bereich IV. Die Sperrkennlinie bei mittleren Spannungen. Reproduzierbare Messungen des Stroms oberhalb von Spannungen von 1 bis 2 V sind nicht mehr möglich. Auch wenn man zu reproduzierbaren Ablesungen gelangt, so geht ihnen doch eine zeitliche Veränderung des Meßwertes voraus, die sehr

¹ Ein hoher Wert des akzidentellen Nebenschlusses macht sich bei der Auftragung der Meßwerte in Flußrichtung in der Weise bemerkbar, daß die Kurve mit sinkender Spannung von der logarithmischen Geraden nach oben abweicht, bevor sie sie schneidet und nach unten gekrümmt verläuft. Bei kleinen Werten des Nebenschlusses erscheint dann der geradlinige Teil der Flußkennlinie übermäßig zu kleinen Spannungen verlängert, bei großen Nebenschlüssen tritt ein deutlicher Buckel auf.

schnell verlaufen kann und auf eine zum Stromdurchgangsmechanismus zusätzliche Veränderung im Meßobjekt hinweist. Wegen der hohen Kapazität der Sperrschicht (Größenordnung $10^{-2} \mu\text{F}/\text{cm}^2$) führt auch Impulsmessung zu keinem Ziel. Bei tiefen Temperaturen ergaben jedoch die Messungen im Anfangsteil des Bereichs IV, daß wahrscheinlich in dem auf der Sättigungsverlauf der Randschichtkennlinie folgenden Bereich der Sperrkennlinie ein deutlich gegen andere Vorgänge abgegrenzter neuer Mechanismus beginnt. Da seine Eigenart vor allem in seiner Temperaturabhängigkeit besteht, wird er in diesem Zusammenhang behandelt werden (2.2.7.3.).

2.2.6. Bereich V. Der Abbruchbereich der Sperrkennlinie.

Bei den Spannungen, bei denen bei technischer Selengleichrichtern die Nennspannung festgelegt wird, steigt der Strom bei kleiner Spannungserhöhung steil an. Bekanntlich wird dieser Anstieg, der bei allen gleichrichtenden Halbleiteranordnungen auftritt, vor allem darauf zurückgeführt, daß bei den hohen Feldstärken von einigen 10^5 V cm^{-1} die Zahl der Stromträger in der Sperrschicht durch Stoßionisationslawinenartig vermehrt wird. Ziel technischer Maßnahmen bei der Fabrikation ist, den Halbleiter in Elektrodennähe so zu verändern, daß die kritische Feldstärke, soweit sie durch die Struktur beeinflussbar ist, einen möglichst hohen Wert erhält und so ihm eine möglichst hohe Abbruchspannung gehört. Letzteres erreicht man, wenn man die Raumladungsdichte in der Sperrschicht verkleinert. (Zu gleichen Spannungen gehören dann dickere Sperrschichten.) Einer der Hilfsmittel ist die elektrische Formierung, bei der bei längerer Strombelastung in Sperrrichtung die Spannung hochgetrieben wird.

Die Sperrkennlinie kann entweder mit einem Knicksteil ansteigen, oder sie wird allmählich steiler („harte und „weiche“ Kennlinie). Der „weiche“ Verlauf kann unter Umständen durch Parallelschaltung verschiedener hoch sperrender Bereiche zustande kommen. Technisch brauchbar sind beide Formen.

Eine theoretische Gleichung für diesen „Abbruchbereich“ der Sperrkennlinie ist beim Selengleichrichter nicht bekannt. Bei ihm verändert sich hier der Kennlinienverlauf in besonders starkem Maße mit der Zeit der Belastung. Man unterscheidet an den sich überlagernden Änderungen einen „schnellen“ Vorgang, bei dem sich die Meßwerte bei vorgegebenem Strom zu kleineren Spannungen verschieben, und einen „langsameren“, bei dem nach Art des technischen Formiervorgangs das Umgekehrte eintritt. Beim ersten Vorgang tritt Rückbildung der Veränderung schon bei Zeiten der Stromlosigkeit von 10^{-3} bis 10^{-2} s ein, so daß er bei 50 Hz während der Periodendauer bemerkbar wird. Die Abbruchspannung liegt daher bei der Gleichstromkennlinie niedriger als bei der mit Halbwellenspannung aufgenommenen Kennlinie [8], [9].

2.2.7. Die Temperaturabhängigkeit der Kennlinie. Man konnte erwarten, daß die Teileffekte, in welche die Gesamtkennlinie zerlegt wurde, sich in ihrer Temperaturabhängigkeit genügend unterscheiden, um bald diesen, bald jenen hervortreten zu lassen, wenn man die Kennlinie in einem größeren Temperaturbereich mißt. Sofern die Konstanten der Kennliniengleichung (5) durch eine Aktivierungsenergie bestimmt

en, müßte sich diese in bekannter Weise bestimmen lassen, wenn man den Logarithmus der Meßwerte in die reziproke absolute Temperatur aufträgt. Nun machen sich aber Nachwirkungen der einer Vorangegangenen Temperaturen, die schon Leitfähigkeitsmessungen am Selen selbst äußerst n, auch beim Selengleichrichter so stark bemerkbar, daß sich aus den gemessenen Schleifen keine neuen Daten gewinnen lassen. Doch konnten aus diesen, die im Temperaturbereich von -80 bis $+90^\circ\text{C}$ an Gleichrichtern mit Elektrode aus Cadmiumlegierung ausgeführt wurden, einige Anhaltspunkte gewonnen werden. Die Darstellung soll sich die Ergebnisse beschränken, die für eine Deutung Kennlinienmechanismus Hinweise geben.

2.2.7.1. Schnittpunkt j_0 der logarithmischen Flußgeraden. Nach der Raumladungstheorie des Metallbleiterkontaktes ist j_0 von der Gleichgewichtskonzentration p_R vor der Elektrode abhängig. Es ist anzunehmen, daß auch bei einem Modell mit einer Schichtung (CdSe/Se) als temperaturabhängigen Trägerkonzentrationen an beiden Seiten der bleitergrenze eingehen. Ihre Temperaturabhängigkeit ist genügend groß, so daß der Einfluß der hier auftretenden Beweglichkeiten [vgl. Gl. (1)] vernachlässigt werden kann und die Messungen nach Aktivierungsenergien ausgewertet werden dürfen. Die physische Auftragung von $\log j_0$ gegen $1/T$ ergibt eine Gerade, deren zwei, die mit einem Knick bei -30° ineinander übergehen. Ein solcher Verlauf läßt sich als Überlagerung zweier Teilvorgänge mit verschiedener Aktivierungsenergie deuten. So erhält man für zwei ähnliche Meßobjekte unterhalb -30°C Aktivierungsenergien von $0,22$ bzw. $0,19$ eV, oberhalb dieser Temperatur solche von $0,41$ bzw. $0,47$ eV. Um zu entscheiden, ob und wie man die beiden Werte den beiden Seiten der gleichrichtenden Halbleitergrenze zuordnen kann, benötigt man eine Theorie für diese Schichtung.

2.2.7.2. Die Steilheit der logarithmischen Flußgeraden. Da A beim Gleichrichter mit cadmiumhaltiger Deckelektrode vorzugsweise den doppelten Wert hat, hat das Glied kT/e nach Gl. (1) bei Zimmertemperatur den doppelten Wert, erhebt sich die Frage, ob man für A $2kT/e$ schreiben darf. Aus den an den zwei Gleichrichtern gemessenen Kennlinien ergab sich jedoch

$$A = (kT/e) + a \quad \text{mit} \quad a = 25 \text{ mV.} \quad (11)$$

Innerhalb der Meßgenauigkeit hängt a nicht von der Temperatur ab.

2.2.7.3. Temperaturabhängigkeiten der Teilprozesse der Sperrkennlinie. Im Temperaturbereich von -80°C bis $+80^\circ\text{C}$ steigt j_0 und damit auch j_s um 5 Zehnerpotenzen an. Der Nebenschlußleitwert nimmt dagegen nur etwa um den Faktor 20 zu. Bei tiefen Temperaturen hat bei einigen Zehntel Volt der ohmsche Leckstrom einen größeren Anteil am Sperrstrom als bei hohen. An sich ließe sich daher auch bei tiefen Temperaturen G_L genau bestimmen. Dem steht aber der Umstand im Wege, daß der Effekt, der bei höheren Temperaturen auf den Sättigungsbereich auftritt, ebenfalls nur wenig von der Temperatur abhängt. Er überdeckt bei tieferen Temperaturen den Sättigungsbereich, und man beobachtet dann, daß der differentielle Leitwert mit steigender Spannung nicht

dem Grenzwert G_L zustrebt, sondern nach Durchlaufen eines schmalen Minimums sofort wieder ansteigt.

Der Leitwert des Nebenschlusses läßt sich aber auf folgendem Wege ermitteln. Für Sperrspannungen $U_{sp} \gg 3A$ kann man für (8) schreiben, wenn man das empirische Gesetz (6) berücksichtigt

$$\frac{j_1 - j_0}{U_1} = G_L + b U_1^2; \quad U \ll U_{Br}. \quad (12)$$

In Abb. 9 wurde für eine Meßreihe j_0 aus den Steilheiten der logarithmischen Flußgeraden bestimmt. Die Leitwerte der linken Seite von (12) ergeben, gegen U_1^2 aufgetragen, im Bereich von einigen Zehntel Volt bis 2 V Geraden, aus denen sich G_L und b berechnen

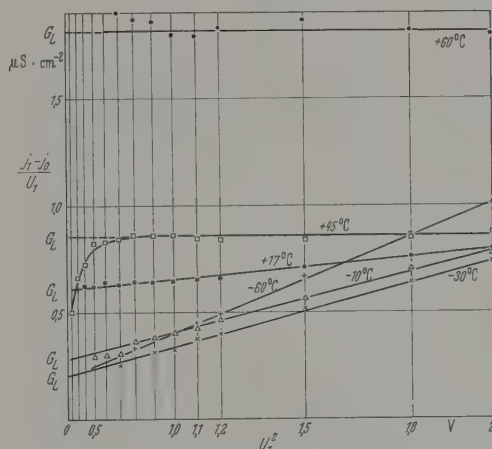


Abb. 9. Abhängigkeit des Leitwertes des gesamten Nebenschlusses von der Spannung. Parameter: Temperatur

lassen. Die Größe b nimmt mit steigender Temperatur ab, bei $+45^\circ$ ist sie so klein, daß der Einfluß des letzten Terms von (12) im Meßbereich praktisch verschwindet (Tabelle 1).

Tabelle 1

Temperatur ($^\circ\text{C}$)	-60	-50	-40	-30	-20	-10
b ($\mu\text{S} \cdot \text{V}^{-2} \text{cm}^{-2}$)	0,21	0,19	0,17	0,14	0,15	0,12
G_L ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-2}$)	0,20	0,19	0,20	0,21	0,23	0,28

Temperatur ($^\circ\text{C}$)	+17	+45	+60	+80
b ($\mu\text{S} \cdot \text{V}^{-2} \text{cm}^{-2}$)	0,04	0	0	0
G_L ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-2}$)	0,61	0,86	1,8	3,5

In Abb. 10 sind die um den Nebenschluß $G_L \cdot U_1$ verringerten Sperrströme halblogarithmisch aufgetragen. Bei kleineren Sperrströmen ist diese Differenz von der Größenordnung der Meßfehler, daher ließ sich das Einmünden der U^3 -Kurve in den Sättigungsbereich nur durch Extrapolation ermitteln. Bei tiefen Temperaturen wird der Sättigungsbereich völlig überdeckt, bei hohen dehnt er sich über 2 V hinaus aus. — Zur Vervollständigung sind die Flußkennlinien durch die Verlängerung ihrer linearen Mittelteile angedeutet.

Die aus dem Beginn des Bereichs IV bestimmten Konstanten $b = b(T)$ ergeben bis zur Abbruchspannung die richtige Größenordnung der Sperrströme. (Im Beispiel hatte die gemessene Platte eine Abbruchspan-

nung von 33 V, der Strom bei 30 V berechnet sich bei Zimmertemperatur zu 1 mA cm^{-2} .) Man kann, wenn man von zeitlichen Änderungen absieht, Gl. (6) als Näherungsgleichung benutzen, die in den Bereich V oberhalb der Abbruchspannung überleitet, in dem der Strom mit einer höheren Potenz der Spannung als der dritten ansteigt. Beide Bereiche haben das Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten gemeinsam, wenn man die Verfälschung durch die zeitlichen Effekte eliminiert. Ob sich im Bereich IV das Temperaturverhalten ebenso, wie für den Abbruchbereich bekannt

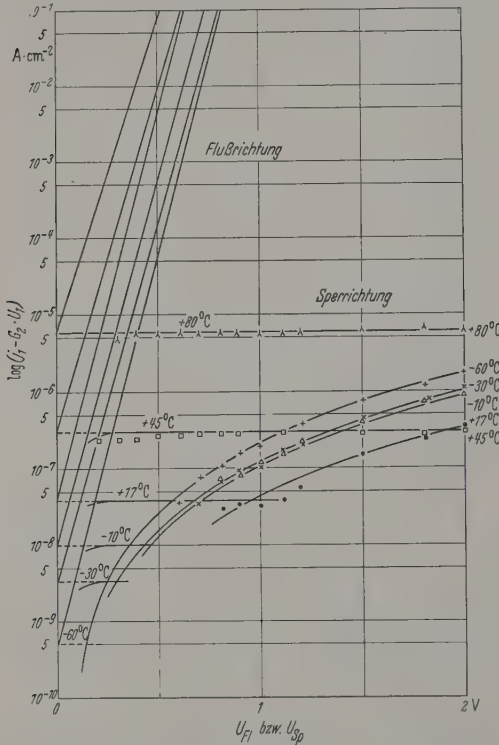


Abb. 10. Sperrkennlinien nach Abzug des ohmschen Nebenschlußstroms. Parameter: Temperatur. Gebogen ausgezogen: Sättigungsstrom bzw. berechneter Verlauf nach $j' = b \cdot U^a$. Gerade ausgezogen: Lage der Flußkennlinien

ist, aus der Abnahme der freien Weglänge mit steigender Temperatur herleitet und ob dort etwa ein auf örtlichen Feldüberhöhungen (z.B. an Unebenheiten, chemischen Inhomogenitäten und an Pässen nach SCHOTTKY) beruhender Prozeß vorliegt, kann auf Grund der bisherigen Untersuchungen nicht entschieden werden.

2.3. Diskussion der Randschichtkennlinie

Die hier dargestellte Methode zur Analyse der gemessenen Kennlinie ermöglicht zunächst nur eine Beschreibung des Gleichrichters, die seine Eigenschaften ähnlich wie ein Ersatzschaltbild durch Überlagerung von Teilvorgängen wiedergibt. Von diesen Teilvorgängen lassen sich Bahnspannung, akzidenteller Anteil des Nebenschlusses und der Bereich mittlerer und höchster Sperrspannungen als physikalisch reelle Nebenerscheinungen vom eigentlichen Gleichrichtermechanismus abtrennen. Es verbleibt eine

empirische Gleichung für den Vorgang der Gleichrichtung (Randschichtkennlinie)

$$j = j_0 \left[\exp \left(\frac{U}{kT/e + a} \right) - 1 \right] + U \cdot G'_L \quad (13)$$

in die ein Teil $U \cdot G'_L$ des Nebenschlusses, der nicht auf Fehlern und Paßleitung beruht, mit einbezogen wurde. Gegenüber einer theoretisch abgeleiteten Gleichung ist diese empirische Gleichung eine Näherung, gegenüber dem Experiment seine einfache Darstellung mit dem Aussagegehalt, den die Reproduzierbarkeit im Verhalten der Meßobjekte zuläßt.

2.3.1. In der Literatur behandelte Anordnungen mit Gleichrichtung an Metallkontakten oder an aneinandergrenzenden verschiedenen Halbleitern (z.B. [6]) führen zu Kennlinienverläufen, bei denen vor der Exponentialfunktion ein von der Feldstärke am Kontakt und damit von der Spannung abhängiges Glied steht. Es würde sich, wenn die Feldstärke linear von der Spannung abhängt¹, bei einem Ausdruck der Form

$$j = \text{const} \cdot (V_D - U) \cdot G'_L \left[\exp \left(\frac{U}{A} \right) - 1 \right] \quad (14)$$

zwar in Sperrrichtung die Überlagerung eines Sättigungsstroms mit einer ohmschen Komponente ergeben, doch ließe sich in Flußrichtung kein dem Sättigungsstrom nach (5) und (13) gleicher Tangentenschnittpunkt j_0 ermitteln. Gerade diese Übereinstimmung wird aber durch die Meßergebnisse gut erfüllt.

2.3.2. Mehr Hinweise für eine physikalische Deutung gibt die Aussage der empirischen Formel (2') über die Steilheit der logarithmischen Kennlinie. Die für Gleichrichter mit Cd-haltiger Deckelektrode beobachtete Steilheit von etwa $\frac{1}{2}(e/kT)$ schließt aus, daß die Gleichrichtung durch ein einfaches Randschichtmodell nach MOTT oder SCHOTTKY erklärt werden kann, bei dem sie sich einseitig in dem Halbraum vor einem Kontakt abspielt. Im ersten Abschnitt wurde bereits darauf hingewiesen, daß eine Deutung in der Beteiligung der Zwischenschicht von Cadmiumselenid zu suchen ist und daß die Gleichrichtung an den Kontakt des Selenids mit Selen (Grenze II) stattfindet [5]. Hier sind im Gegensatz zu einem Kontakt mit einer Metallelektrode beide Seiten des Kontaktes mit Raumladungsschichten entgegengesetzter Ladung an der Gleichrichtung beteiligt, und wir wollen versuchen, zu verstehen, welche Konsequenzen dies den Verlauf der Kennlinie hat.

Nach den Überlegungen von GUBANOW findet der Übergang von Elektronenleitung zur Löcherleitung an einem n - p -Kontakt zwischen chemisch verschiedene Halbleitern in unmittelbarer Umgebung der Kontaktstelle statt, also nur in einem Teilbereich der Raumladungszonen. Die Rekombinationszentren in solchen Bereichen mit starken Gitterstörungen sind wirkungsvoll genug, um selbst starke Flußströme umzusetzen und ein Hinüberfließen des Elektronenstroms in den p -Leiter und eines Löcherstroms in den n -Leiter in Gebiete außerhalb der Raumladungsschicht zu verhindern. Darin besteht der Gegensatz zu ungestörten Übergängen in einkristallinem Germanium, bei denen in der Raumladungszone fast keine Rekombination

¹ Man erhält eine lineare Abhängigkeit, wenn die Sperrschicht gemäß dem von MOTT [1] behandelten Fall eine raumladungsfreie Teilschicht des Halbleiters zwischen der Elektrode und dem hochdotierten Halbleiter ist.

findet und die jeweiligen Teilströme weit in den Halbleiter hineinfließen. So ist bei Kontakten zwischen gitterfremden n - und p -Leitern auch ein anderer Verlauf der logarithmischen Kennlinie zu erwarten als bei n - p -Übergängen, bei denen die Flußlinie in Übereinstimmung mit der Shockleyschen Theorie die Steilheit e/kT hat. Die Verhältnisse im Grenzfall vielmehr denen in einer Anordnung, bei der ein Metall- n -Leiter-Gleichrichter mit einem Gleichrichter mit p -Leiter so in Reihe geschaltet ist, daß die Deckelektroden zusammenstoßen. Denn dies führt die Rekombination an der Elektrode den Leuchtronenstrom in den Löcherstrom über und umkehrt [13]. Man kann leicht ausrechnen, daß bei zwei Kennlinien mit der Steilheit e/kT bei genügend hoher Stromdichte der Flußstrom in der Reihenschaltung mit der Neigung $1/2 e/kT$ verläuft.

Derartige flache Kennlinien beobachtet man auch bei Übergängen von Silizium [10]. Seine Abweichung vom Verhalten des Germaniums wird damit erklärt [12], daß im Silizium schon in der Raumladungsschicht Rekombinationszentren einen großen Anteil der Ladungen umsetzen. Die Rechnung ergibt für den Anteil, der in der Raumladungsschicht rekombiniert, die Steilheit $1/2 (e/kT)$, das Nebeneinander der Mechanismen läßt es unter Umständen zu Überschneidungen beider Steilheiten kommen.

Beim Selengleichrichter mit CdSe-Zwischenschicht kombinieren Elektronen und Löcher im Normalfall innerhalb der Raumladungsschichten, und es resultiert eine flache Flußkennlinie. Ist jedoch wenigstens eine Raumladungsschicht sehr dünn, so könnte es vorkommen, daß ein Teil des Löcherstroms z. B. erst außerhalb des Raumladungsbereichs im Cadmiumselenid rekombiniert, und man könnte die etwas flacheren Kennlinien deuten.

Die Änderung der Steilheit mit der Temperatur nach Gl. (12) stimmt mit Beobachtungen an Siliziumübergängen überein (dort $a = 17$ mV) [10]. Geht man von der Zimmertemperatur zu höheren Temperaturen über, so verläuft die Kennlinie also steiler als einer Änderung mit $1/2 e/kT$ entsprechen würde. Man kann diesen Temperaturgang verstehen, wenn man annimmt, daß bei höheren Temperaturen der Rekombinationsmechanismus gehemmt wird und Träger der Raumladungsschicht passieren können.

Bei dicken Cadmiumselenidschichten ($\geq 10^{-5}$ cm) können unter Umständen die Verhältnisse dadurch kompliziert werden, daß auch an der Grenze des Cadmiumselenids gegen die Deckelektrode (Grenze I) die Sperrichtung eintritt, jedoch mit umgekehrtem Vorzeichen, so daß diese Grenze in Sperrichtung belastet wird, wenn der Gesamtgleichrichter infolge Überwiegens des Einflusses des Kontaktes II in Flußrichtung gehalten ist [7]. Es bestehen dann an beiden Kontakten des Cadmiumselenids Raumladungsschichten (siehe Tabelle 2).

Andererseits vermag eine dünne Cadmiumselenidschicht nicht weder bei hohen Durchgangsströmen des Gesamtgleichrichters noch bei seiner Sperrichtung den hohen Raumladungsschichten, die sich von Kontakt I bis zu Kontakt II in das Selenid hinein ausdehnen, zu gewähren. Dann ist wenigstens in gewissen Spannungsbereichen die gesamte Selenidschicht von Raumladungen erfüllt, und Elektrode und Selen gehen dann nicht mehr zwei durch eine neutrale Halb-

leiterschicht getrennten Teilmechanismen an, sondern wirken zusammen. Die Metallelektrode beeinflusst dann den Potentialverlauf im Selen.

Tabelle 2

Vorspannung an der Elektrode	Gesamtanordnung zeigt	Dicke, Ladung und Belastung		
		Grenze I	Grenze II	
			CdSe	Se
Negativ	Flußrichtung	dick, positiv Sperrichtung	sehr dünn positiv Flußrichtung	sehr dünn negativ
Positiv	Sperrichtung	sehr dünn positiv Flußrichtung	dick positiv Sperrichtung	dick negativ

Man kann verstehen, daß sich solche durch räumliche Begrenzungen bewirkte Unstetigkeiten im Gleichrichtungsmechanismus in den Kennlinien als Knicke auswirken können. Beobachtungen bei Kapazitätsmessungen an Gleichrichtern, auf die hier nicht eingegangen werden soll, lassen sich so deuten, daß eine Aufteilung der Raumladungsschicht des Cadmiumselenids in zwei getrennte Sperrschichten bei Flußbelastung eintritt. Auch der gelegentlich hier beobachtete Knick der Flußgeraden könnte so gedeutet werden.

Einfachere Verhältnisse liegen vor, wenn die Deckelektrode aus Wismut besteht. Wenn überhaupt eine Zwischenschicht ausgebildet wird, so besteht sie aus p -leitendem Wismutselenid. Hier besteht bessere Übereinstimmung mit dem Aufbau des Modells der Schottkyschen Raumladungstheorie, und in der Tat nähert sich der Kennlinienverlauf in Durchgangsrichtung der Steilheit e/kT .

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur Analyse der gemessenen Gleichstromkennlinie von Selengleichrichtern, insbesondere des technischen Gleichrichters, beschrieben, durch deren Anwendung es gelingt, mehrere im Gleichrichter überlagerte physikalisch reelle Teilvorgänge voneinander zu trennen. Der wichtigste Teilvorgang ist eine Exponentialfunktion für den Grundmechanismus der Gleichrichtung. Beim Gleichrichter mit cadmiumhaltiger Deckelektrode ergibt er in halblogarithmischer Darstellung in Flußrichtung eine Stromspannungskennlinie von etwa der halben Steilheit der theoretischen Kennlinie eines Metallhalbleiterkontakts, in Sperrichtung Überlagerung eines Sättigungsstroms mit einem ohmschen Nebenschluß. Überlagert sind zusätzliche ohmsche Nebenschlüsse und nichtohmsche Zusatzströme im mittleren Sperrbereich und im steilen Anstieg bei der Abbruchspannung. Die Teilvorgänge lassen sich zu einer empirischen Kennliniengleichung zusammenfassen, die den Verlauf der Kennlinie von einigen Zehntel Ampere pro cm^2 in der Flußrichtung bis zu etwa 2 V Sperrspannung und höher als geschlossenen Ausdruck wiedergibt. Es wird versucht, den flachen Verlauf der Flußkennlinie aus dem Stromdurchgang durch den Kontakt des Selen mit der n -leitenden Zwischenschicht aus Cadmiumselenid zu verstehen.

Herrn Professor Dr. H. SCHÖNFELD, zuletzt TH Karlsruhe, der leider inzwischen verstorben ist, bin ich

für Förderung dieser Arbeit und anregende Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

Für die sorgfältige Ausführung vieler Kennlinienmessungen danke ich Fräulein M. BISCHOFF bestens.

Literatur: [1] MOTT, N.F.: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **171**, 27 (1939). — [2] SCHOTTKY, W.: (a) Z. Physik **113**, 367 (1939). — (b) SCHOTTKY, W., u. E. SPENKE: Wiss. Veröff. Siemens-Werk **18**, H. 3 (1939). — (c) SCHOTTKY, W.: Z. Physik **118**, 539 (1942). — [3] LANDSBERG, P.T.: Z. phys. Chem. **198**, 75 (1951). — [4] SPENKE, E.: Z. Physik **126**, 67 (1949). — [5] POGANSKI, S.: Z. Physik **134**, 469 (1953). — [6] GUBANOW, A.J.: Referat in S. POGANSKI, Elektronik der Doppelrand-

schichten und dünnen Zwischenschichten. Halbleiterprobleme I, Herausgeber: W. SCHOTTKY. Braunschweig 1954. [7] STROSCHKE, H.: I. Z. Physik **140**, 409 (1955). — II. Z. Physik **145**, 597 (1956). — [8] ROSE, F., u. H. SCHMIDT: Z. Naturforsch. **2a**, 226 (1947). — [9] LAUCKNER, H.: Z. angew. Phys. **5**, 341 (1953). — [10] KLEINKNECHT, H., K. SEILER: Z. Physik **139**, 599 (1954). — [11] SAH, Ch.-T., R.N. NOYCE and W. SHOCKLEY: Proc. Inst. Radio Engrs. **4**, 1228 (1957). — [12] SCHNEIDER, B., u. M.J.O. STREET: Arch. elektr. Übertragung **12**, 429 (1958). — [13] MADEJUNO: Z. Naturforsch. **12a**, 1020 (1957).

Dr. HANS LAUCKNER,
Standard Elektrik Lorenz AG,
Bauelementewerk SAF, Nürnberg

Benetzungs- und Legierungsstudien an Germanium

Von MICHAEL MICHELITSCH

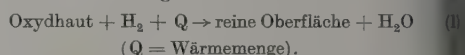
Mit 10 Textabbildungen

(Eingegangen am 11. Dezember 1959)

Einleitung

Bei der Herstellung von legierten Halbleiterbauelementen (z.B. Transistoren) ist eine gute Benetzung der Halbleiteroberflächen durch die Aktivatorsub-

stanzen zur Lösung dieses Problems. Im Normalfall sind die Ausgangsmaterialien mit Oxydhäuten überzogen. Damit die Dotierungssubstanz das Germanium benetzt, wird dieser Prozeß üblicherweise in einer reduzierenden Atmosphäre (z.B. Wasserstoff) bei höheren Temperaturen durchgeführt. Dabei läuft die Reaktion im wesentlichen nach folgendem Schema ab:



In vielen Fällen beobachtet man trotz Anwesenheit von Wasserstoff eine schlechte Benetzung der Legierungskomponenten. Dies liegt daran, daß die beim

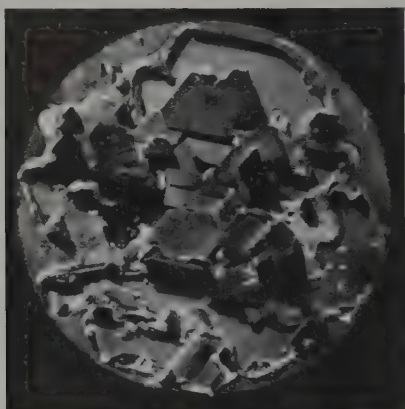


Abb. 1a. Rekristallisierte p-Ge-Oberfläche nach der Ablösung der In/Ga-Pille mit „Prismenbildung“. Das In/Ga wurde in HNO_3 geätzt, anschließend in deionisiertem Wasser gespült. Das Ge wurde in CPJ und anschließend in 48%iger HF geätzt

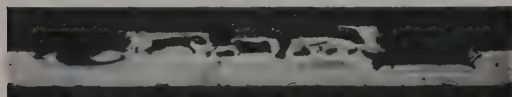


Abb. 1b. Schnitt durch die Probe 1a. Der p-n-Übergang folgt der Oberflächenprofilierung



Abb. 2. Rekristallisierte p-Ge-Oberfläche. Die In/Ga-Pille wurde in HCl, das Ge in HF geätzt. „Prismenbildung“ an einer Gasblase (Bildmitte)

Legierungsvorgängen vor dem Legieren erfahrungsgemäß schwierig, gleichzeitig aber Voraussetzung zur Erzielung ebener p-n-Übergänge.

Im folgenden sollen die beim Benetzen und Legieren von n-Germanium mit größeren Dotierungspillen aus Indium und dessen Legierungen auftretenden Schwierigkeiten und ihre Vermeidung beschrieben werden.

Ein gut definierter Oberflächenzustand der zu legierenden Komponenten bildet den Ausgangspunkt

Benetzungsprozeß zugeführten Wärmemengen Q zu klein sind (zu niedrige Temperaturen!), um eine vollständige Reduktion aller Oxydhäute nach obigem Schema (1) herbeizuführen. Würde man aber bei höheren Temperaturen benetzen, so würde die Dotierungssubstanz bereits mit dem Germanium in nennenswertem Maße legieren, bevor eine gute Benetzung erreicht wäre. Man trachtet also danach, die Oxydhäute auf andere Art und Weise unschädlich zu machen, z.B. durch Bedampfen der Ge-Oberflächen

Gold, Ätzen des Indiums mit HNO_3 und anderen anorganischen organischen Flußmitteln, Verwendung von halogenhaltigen en, die sich thermisch zersetzen [1]. All diesen Verfahren zeigt sich jedoch, die Ausbeute an Bauelementen mit en p - n -Übergängen bei Verwendung erer Legierungsspillen aus Indium usw. zu wünschen übrigläßt. Eine reine, allen Fremdstoffen befreite Oberfläche erhalten, dürfte unter normalen Bedingungen so gut wie unmöglich sein, n schon deshalb, weil die Kristallfläche eine grobe Gitterstörung darbt und an ihr daher freie Bindungskräfte vorhanden sind, die sich asättigen suchen. Es liegt daher (Gedanke nahe, die Oxydhäute durch

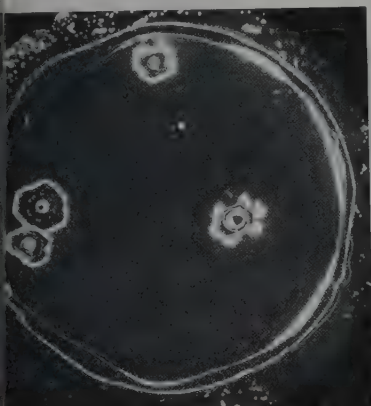


Abb. 3

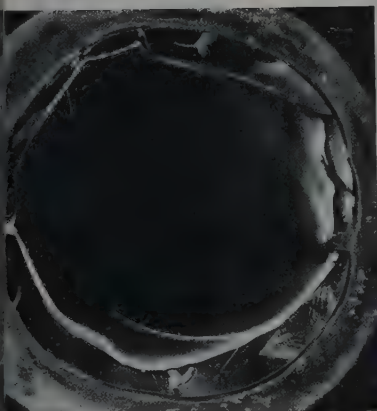


Abb. 4a

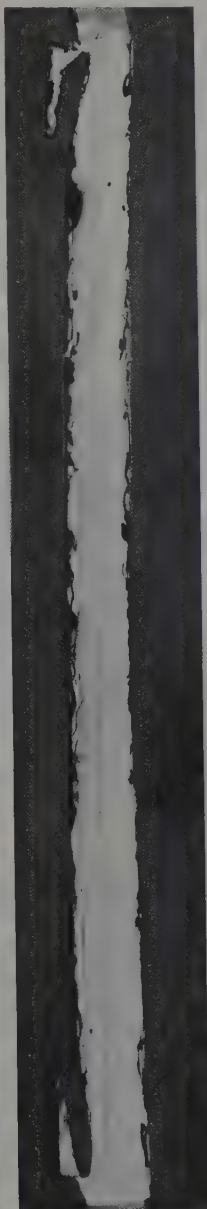


Abb. 4b

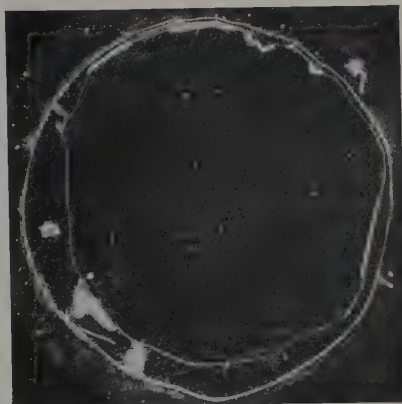


Abb. 5

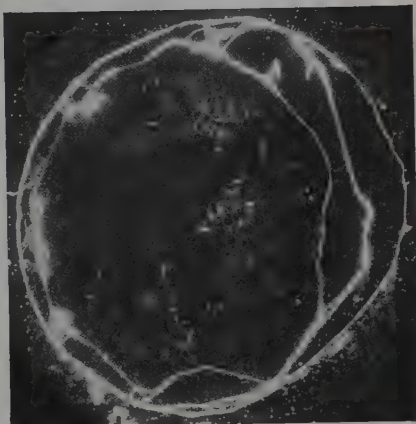


Abb. 6

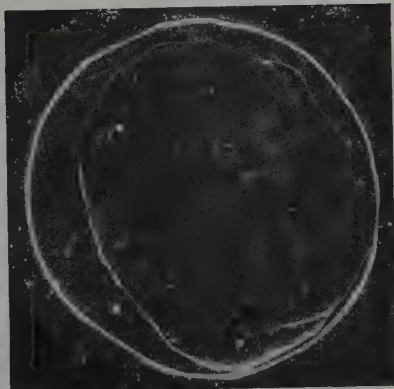


Abb. 7a

3. Rekristallisierte p -Ge-Oberfläche mit „Prismenbildung“ an zwischen der Dotierungssubstanz (In/Ga) und der Ge-Oberfläche eingebauten Gasen. (In/Ga in HJ geätzt). Abb. 4a. Rekristallisierte p -Ge-Oberfläche, In/Ga dotiert. (In/Ga in HJ, Ge in HF geätzt.) An den Rändern der kristallisierten Schicht sieht man „Überhänge“ (s. auch Abb. 5). Abb. 4b. Schliff der Probe von Abb. 4a. Man erkennt den geradlinig verlaufenden Übergang. An den Seiten, links und rechts, sieht man die „Überhänge“ (s. auch Abb. 4a). Abb. 5. Rekristallisierte p -Ge-Oberfläche. (In/Ga Br, Ge in HF geätzt). Entlang des Randes der rekristallisierten Schicht beobachtet man wiederum die „Überhänge“. Abb. 6. Rekristallisierte p -Ge-Oberfläche. (In in HJ, Ge in HF geätzt). Abb. 7a. Rekristallisierte p -Ge-Oberfläche. (In in HBr, Ge in HF geätzt)

lersgeartete — in unserem Falle durch Halogenidate — zu ersetzen, die bei niedrigeren Temperaturen in einer reduzierenden Atmosphäre unter Bildung leicht flüchtiger Verbindungen — hier Halowasserstoffe — eine vor dem Benetzen reine Oberfläche hinterlassen.

Ausführung der Versuche und Versuchsergebnisse

Bei unseren Versuchen wurden antimon-dotiertes Germanium ($2,5$ bis $3,5 \Omega\text{cm}$, $\langle 111 \rangle$ -orientiert, mit 3000 bis 6000 Ätzgruben/ cm^2), Indium, Indium mit $0,2$ Gew.-% Gallium und Indium mit $0,1$ Gew.-% Aluminium (zylindrische Pillen von 2 mm Durchmesser

und 0,3 mm Höhe) verwendet. Die Vorbehandlung war folgende: Das *n*-Germanium wurde in CPJ¹ und anschließend in 48%iger Flußsäure, die Pillen aus reinem In und In/Ga wurden in 50%iger Jod- oder Bromwasserstoffsäure und die In/Al-Pillen in 50%iger Bromwasserstoffsäure geätzt. Eine Ätzung der In/Al-Pillen mit HJ oder HF liefert nämlich schlechtere Ergebnisse. Nach dem Ätzen wurde nur von den Pillen das überschüssige Halogen mit deionisiertem Wasser weggespült. Danach wurden die Legierungsformen mit den so vorbehandelten Materialien beschickt und der Benetzungs- und Legierungsprozeß in einem wasserstoffdurchspülten Widerstandsofen begonnen. Die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit betrug etwa 15°/min, die „Benetzungstemperatur“ etwa 380°C und die „Legierungstemperatur“ etwa 520°C. Da eine Beschwerung der Dotierungspillen (Druck etwa 8 p/cm²) eine wesentlich bessere Benetzung und Einlegierung liefert, wurden diese mit Graphitstempeln versehen. Nach dem Legieren wurden die Pillen von der Ge-Oberfläche abgelöst, die rekristallisierte Schicht² mikroskopisch untersucht und von jeder Probe ein Quer-



Abb. 7b

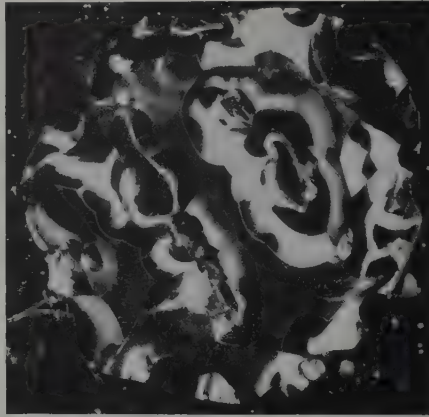


Abb. 8

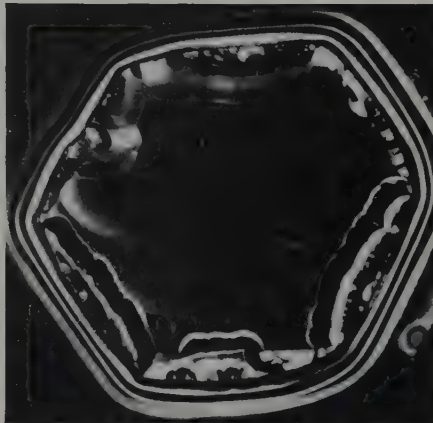


Abb. 9a

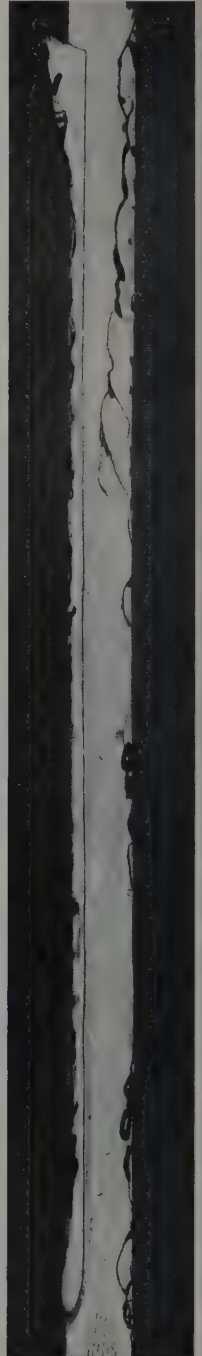


Abb. 9b

Abb. 7b. Schliff durch die Probe von Abb. 7a. Abb. 8. Rekristallisierte *p*-Ge-Oberfläche, In/Al-Dotierung. (In/Al in HCl geätzt, Ge in HF). Die „Prismenbildung“ ist verschwunden, man erkennt jedoch eine „Hügelbildung“. Dies ist für In/Al-Dotierung typisch. Abb. 9a. Rekristallisierte *p*-Ge-Oberfläche mit In/Al dotiert. (In/Al in HBr, Ge in HF geätzt). Abb. 9b. Schliff durch die Probe von Abb. 9a. Man erkennt an der rechten Seite den scharfen von der Ge-Oberfläche ins *n*-Ge längs einer {111}-Ebene verlaufenden „Eingang“. Typisch für die In/Al-Dotierung

schliff angefertigt, um den *p-n*-Übergang sichtbar zu machen.

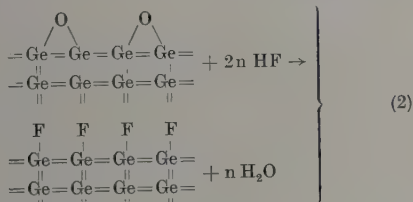
¹ CPJ: 3 Teile HF, 5 Teile HNO₃, 3 Teile mit Jod gesättigte CH₃COOH.

Die mit Fluor-, Brom- bzw. Jodwasserstoffsäure vorbehandelten Proben zeigten durch ihre sehr ebenen Rekristallisationsfläche (bzw. ebener *p-n*-Übergang) angesehene

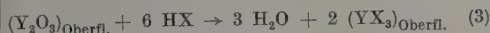
Benetzungsfronten wesentlich bessere Benetzung als nicht vorbehandelten. Die Ausbeute an ebenen Kristallisationsflächen bzw. ebenen p - n -Übergängen bei Verwendung von In und In/Ga bei etwa 95%, In/Al bei etwa 80%. Die Abbildungen zeigen realisierte p -Ge-Oberflächen nach der Ablösung Dotierungspillen nach verschiedenen Vorbehandlungen (diese sind in den Bildunterschriften zu finden)¹. In Abb. 1 bis 3 findet man für die schlechte Benetzung typische „Prismenbildung“ (Prismenkannten $\{111\}$ - bzw. $\langle 110 \rangle$ -Richtung). Diese wird wesentlich durch zwischen der Dotierungssubstanz und der Germaniumoberfläche eingebaute Verunreinigungen, hauptsächlich Gasblasen, gefördert [2]. Bei In/Al-Dotierung hat die rekristallisierte Fläche ein charakteristisches Aussehen (Abb. 8, 9a, 10): die „Prismen“ sind nicht mehr „scharfkantig“. Die p - n -Fronten sind ziemlich genau der Oberflächenprofilierung (Abb. 1). Proben mit In- und In/Ga-Dotierung zeigen der Germaniumoberfläche ausgehend flache (Abb. 4b, 7b), die mit In/Al-Dotierung sehr häufig senkrecht, längs $\{111\}$ -Ebenen verlaufende „Eingänge“ (Abb. 9b).

Diskussion der Ergebnisse

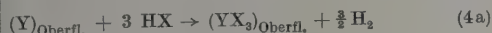
Zunächst wollen wir, ausgehend von makrochemischen Anschauungen, ein qualitatives Bild des Benetzungsgeschehens entwerfen. Die an den Oberflächen Ausgangsmaterialien anhaftenden Oxydhäute werden durch die oben beschriebene Vorbehandlung in Halogenidhäute umgewandelt. An den Oberflächen finden sich folgende Reaktionen abspielen:



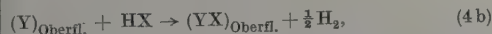
mer:



1. nach Ablösung der Oxydhaut:



2.

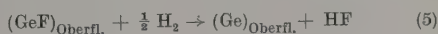


bei X das Halogen und Y In, Ga oder Al bedeutet. Das Endprodukt ist in allen Fällen ein Halogenid bzw. eine Halogenidhaut.

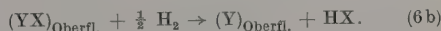
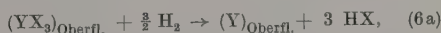
Anschließend wird das überschüssige Halogen, das sich auf den geätzten Pillen infolge des Überschusses an Halogenwasserstoffsäure bildet, mit deionisiertem Wasser abgespült, da — wie unsere Versuche zeigen — das überschüssige Halogen eine gute Benetzung verhindert. Da die Halogenide von Indium nur schwer wasserlöslich sind, bleibt die Halogenidschicht erhalten [3]. Bei In/Ga und In/Al bleibt sie ebenfalls erhalten, obwohl die Ga- bzw. Al-Halogenide selbst leicht wasserlöslich sind. Letztere sind jedoch nur, der

ursprünglichen Verteilung entsprechend, in geringer Konzentration vorhanden und werden daher durch das umgebende In-Halogenid zum großen Teil vor der Ablösung durch Wasser geschützt.

Beim Benetzen in Wasserstoffatmosphäre bei höheren Temperaturen werden dann folgende Reaktionen stattfinden:



und



Außerdem spielen die Abdampfung der Metallhalogenide und das Zerreißen der Oberflächenhäute auf

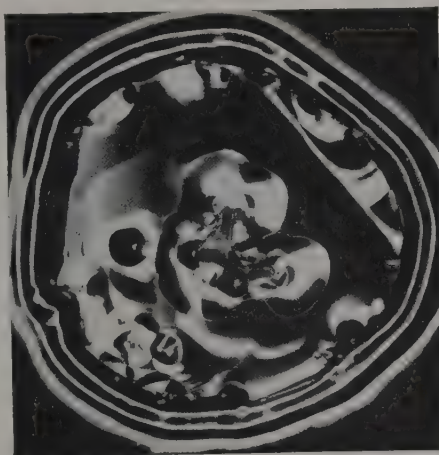


Abb. 10. Rekristallisierte p -Ge-Oberfläche, In/Al dotiert. In/Al in HBr, Ge in HF geätzt, jedoch in Argon legiert. Typisch für alle in Argon legierten Proben

dem flüssigen Metalltropfen bei höheren Temperaturen eine gewisse Rolle. Damit erhält man also an den Oberflächen, zumindest im Augenblick der Benetzung, die reinen Legierungskomponenten. Versucht man bei gleicher Vorbehandlung z. B. in Argon zu benetzen, so erhält man wesentlich schlechtere Ergebnisse (Abb. 10) als bei der Benetzung in Wasserstoff. Eine Reduktion der Halogenidhäute ist also unerlässlich.

Nach der Benetzung beginnt bei weiterer Temperaturerhöhung der Legierungsprozeß. Bei $\langle 111 \rangle$ -orientiertem Germanium werden die Legierungsfronten durch $\{111\}$ -Ebenen begrenzt. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit ist bekanntlich [4] in den $\{111\}$ -Ebenen wesentlich größer als senkrecht dazu, was auf Grund der Anisotropie der Bindungskräfte innerhalb der einzelnen Netzebenen einleuchtet. Wie aus dem In-Ge-Legierungsdiagramm hervorgeht, ist die bei einer bestimmten Temperatur im Indium gelöste Germaniummenge vorgegeben. Die Eindringtiefe der p -Zone ist daher außer von der Temperatur auch noch von der benetzten Fläche abhängig (s. z. B. [2], [5], [6], [7]).

Daß die „ p - n -Eingänge“ (Abb. 4b, 7b, 9b) bei In/Al-Dotierung schärfer sind als bei In- und In/Ga-Dotierung, hängt mit dem Benetzungswinkel zwischen der flüssigen Pille und der Germanium-Oberfläche zusammen (siehe u. a. [6]). Da sich auf dem flüssigen In/Al-Tropfen während des Einlegierens leichter Oxyd-

¹ Die Durchmesser aller rekristallisierten p -Ge-Oberflächen betragen etwa 2 mm.

häute bilden¹ als bei In und In/Ga, ist der Benetzungswinkel (Winkel zwischen der Ge-Oberfläche und der Oberfläche des flüssigen Dotierungstropfens) bei In/Al kleiner ($\approx 90^\circ$) als bei In oder In/Ga ($\approx 130^\circ$). Die rings der rekristallisierten *p*-Zone beobachteten „Überhänge“ (Abb. 4a, 4b, 5, 7b usw., s. auch [2]) haben ihre Ursache wahrscheinlich darin, daß dort das Germanium infolge des Oberflächen temperaturgradienten früher rekristallisiert als z.B. im Innern der geschmolzenen In/Ge-Schicht. Da Germanium eine wesentlich bessere Wärmeableitung besitzt als Indium, wird die bei der Rekristallisation entstehende Kristallisationswärme über das Germanium besser abgeleitet als über das umgebende Indium, so daß das Hineinwachsen dieser „Überhänge“ in das Indium bevorzugt vonstatten geht.

Zusammenfassung

Es wird über ein einfaches gut reproduzierbares Benetzungsverfahren berichtet, das sich für die Benetzung von Indium und dessen Legierungen auf Germanium bei höheren Temperaturen eignet. Es besteht im wesentlichen darin, daß die an den Ausgangs-

¹ Wasserstoff enthält immer kleine Beimengen an Sauerstoff. (Die große Affinität des Aluminiums zu Sauerstoff ist bekannt.)

materialien befindlichen Oxydhäute durch Halogenidhäute ersetzt und dann bei mäßig hohen Temperaturen in einer Wasserstoffatmosphäre reduziert werden. Man erhält, zumindest im Augenblick der Berührung der Legierungskomponenten, die „reinen“ Materialoberflächen. Dadurch wird eine gute Benetzung erreicht. Das Benetzungs- und Legierungsverhalten wird in einzelnen diskutiert.

Für die kritische Durchsicht der vorliegenden Arbeit bin ich Herrn Dr. G. HELWIG sehr dankbar.

Für die gewissenhafte Durchführung der Versuchsarbeit danke ich Frl. E. WELLENHÖFER und Frl. I. WOLFSTEINER recht herzlich.

Literatur: [1] GMELINS Handbuch der organischen Chemie (8. Aufl.) Germanium-Ergänzungsbuch, S. 370. Weinheim: Bergstraße: Verlag Chemie G.m.b.H. 1958. — [2] ROSE, A.S. RCA Rev. 19, 423—432 (1958). — [3] Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. Stuttgart: Ferdinand Enke 1954. — [4] GOLDSTEIN, B.: RCA Rev. 18, 213—220 (1957). — [5] PENSAC, L.: Transistors I, S. 112—120. Princeton, N.J.: RCA Labs 1956. — [6] ENDERLEIN, D.: Siemens-Z. H. v. S. 493—499 (August 1959). — [7] MUELLER, C.W., and N.H. DITTRICK: Transistors I, S. 121—131. Princeton, N.J.: RCA Labs. 1956.

Dr. MICHAEL MICHELITSCH,
Standard Elektrik Lorenz AG.,
Bauelementwerk SAF Nürnberg

Zur Berechnung nichtstationärer Temperaturverteilungen in geschichteten Medien mit elektronischen Analogrechnern

Von EMIL DEEG und IRENE HERTWECK-CRONE

Mit 7 Textabbildungen

(Eingegangen am 19. September 1959)

1. Problemstellung

Hohlglas, z.B. in Form von Flaschen verschiedener Gestalt, wird heute auf periodisch arbeitenden Maschinen hergestellt. Dabei wird zunächst eine bestimmte Menge heißen, zähflüssigen Glases in einer Vorform zu einem sogenannten „Kübel“ geformt. Diesem Kübel wird schließlich in der Fertigform die endgültige Gestalt des gewünschten Glasgegenstandes gegeben. Für den ungestörten Ablauf des Herstellungsprozesses und für die Qualität des Gegenstandes ist die Temperatur in der Vorform sehr wichtig.

Als Ergänzung der bisher von verschiedenen Autoren veröffentlichten Untersuchungen zu diesem Problem [1] bis [7] wurde eine mathematische Analyse des raum-zeitlichen Temperaturverlaufs in der Vorform durchgeführt. Abweichend von den Betrachtungen, die SCHRECK [6] angestellt hat, wurde das Problem nichtstationär behandelt. Dadurch ist es möglich, die Periodizität des ganzen Vorganges auch rechnerisch zu erfassen.

Bei der Bearbeitung der Aufgabe wurde zunächst Wert darauf gelegt, einen analytischen Zusammenhang zwischen dem Temperaturverlauf in der Glasform bzw. im eingebrachten Glas und den vorgegebenen Materialkonstanten und Versuchsparametern zu finden¹. Außer-

dem wurde an einfachen Beispielen der Einfluß einiger dieser Größen auf die Formtemperatur näherungsweise berechnet.

Als Materialkonstanten kommen in Frage: die *Temperaturleitzahlen* des Glases und der Glasform sowie die *Wärmeleitzahlen* dieser Medien.

Als Versuchsparameter kommen in Frage: die Anfangsverteilung der Temperatur im Glasposter und in der Form, die Geometrie und die Abmessungen der Form, die Kühlbedingungen der Form und der Arbeitsrhythmus der Maschine².

Der Rechnung wird die konventionelle Wärmeleitungsgleichung zugrunde gelegt. Die Temperaturabhängigkeit der thermischen Kennzahlen wird vernachlässigt und mit konstanten, mittleren Werten für Temperatur- und Wärmeleitzahl gerechnet. Ferner enthalten die verwendeten Leitzahlen die wahre Wärme-

¹ Vgl. hierzu [8]. Die ausführliche Veröffentlichung der allgemeinen Berechnungen zur Ermittlung der Temperaturverteilung in geschichteten Medien bei komplizierten Randbedingungen wird vorbereitet.

² Es ist zu beachten, daß sich zwischen dem heißen Glas und der Forminnenwand vermutlich eine dünne, wärmeisolierende Schicht befindet. (Hierfür kommen z.B. Gaspolster oder graphithaltige Schichten verschiedener Porosität in Frage, die durch das eingebrachte Schmiermittel erzeugt werden.) Die allgemeine Lösung dieses Problems wurde gemäß [8] durchgeführt. Außerdem wurde die Wärmeleitung in einem dreischichtigen Medium mittlerweile numerisch mit einem Analogrechner EASE 1100 berechnet. Einige Ergebnisse sind in [19] veröffentlicht. Eine ausführliche Berücksichtigung der Rechentechnik wird eine demnächst in der Z. angew. Phys. zu veröffentlichende Arbeit (Verf. E. DEEG und I. HERTWECK-CRONE) enthalten.

igkeit und die Strahlungsleitfähigkeit¹, sie also Effektivwerte. Bezüglich der Geometrie vorausgesetzt, daß die Form reine Zylindersymmetrie besitzt und daß in der Längsrichtung des Systems kein Wärmetransport erfolgt. Damit gilt die Differentialgleichung für die Temperaturverteilung

$$\frac{\partial^2 u_\nu}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\nu}{\partial r} = \frac{1}{k_\nu} \frac{\partial u_\nu}{\partial t}; \quad \nu = 1, 2. \quad (1)$$

ist u_ν die Temperatur in der ν -ten Schicht des Systems Glas-Eisenform (s. Abb. 1), k_ν ist die entsprechende Temperaturleitzahl, r der laufende Radius t die Zeit. Mit Rücksicht auf die Symmetrie des Systems gilt die Randbedingung

$$\frac{\partial u_1}{\partial r} = 0 \quad \text{für } r = 0. \quad (2)$$

an der Grenze Glas-Eisenform werden Stetigkeit der Temperatur und des Wärmestromes vorausgesetzt,

$$u_1 = u_2 \quad (3a)$$

$$\lambda_1 \frac{\partial u_1}{\partial r} = \lambda_2 \frac{\partial u_2}{\partial r} \quad \text{für } r = R_1. \quad (3b)$$

ist die effektive Wärmeleitzahl der ν -ten Schicht, R_1 der Radius des Glasraumes in der Form.

Auf der Formaußenwand werde die Newtonsche Strahlungsbedingung angesetzt mit der sogenannten „äußeren Wärmeleitzahl“ h (Quotient aus Wärmeübergangszahl und Wärmeleitfähigkeit):

$$\frac{\partial u_2}{\partial r} = -h \cdot (u_2 - u_a) \quad \text{für } r = R_2. \quad (4)$$

ist u_a die mittlere Umgebungstemperatur.

Zur Zeit $t=0$ wird heißes Glas mit der innerhalb des Glaspostens gegebenen Anfangsverteilung der Temperatur

$$u_1(r, 0) = f_1^0(r) \quad \text{für } 0 \leq r < R_1 \quad (5)$$

in die Form gebracht. In der Eisenform herrsche die Anfangsverteilung

$$u_2(r, 0) = f_2^0(r) \quad \text{für } R_1 < r < R_2. \quad (6)$$

Nachdem das Glas τ sec lang in der Vorform gewesen ist, wird es daraus entfernt. Nun wird der Eisenform nur durch die bei $r=R_2$ liegende Außenwand Wärme entzogen, sondern auch durch den bei $r=R_1$ liegenden Innenmantel. Dieser Kühlung wird unter Berücksichtigung der in der Praxis vorliegenden Verhältnisse durch die Bedingung

$$u_2(R_1, t) = u_i = \text{const} \quad \text{für } r = R_1 \quad (7)$$

in Rechnung getragen.

Als Anfangsverteilung gilt nun

$$u_2(r, \tau) = f_2^T(r) \quad \text{für } R_1 < r < R_2. \quad (8)$$

Die Form, vom Zeitpunkt $t=\tau$ an gerechnet, ist $(t-\tau)$ sec lang leer gewesen, so wird neues Glas mit der Anfangstemperatur $f_1^T(r)$ eingeführt. Für die Eisen-

form ist nun als Anfangsverteilung anzusetzen

$$u_2(r, T) = f_2^T(r) \quad \text{für } R_1 < r < R_2. \quad (6a)$$

Zur Zeit $t=T+\tau$ wird das Glas wieder aus der Form entfernt, und es tritt wieder der Kühlvorgang ein, wie er durch (7) beschrieben wird. Als Anfangsverteilung ist nun einzusetzen

$$u_2(r, T+\tau) = f_2^{T+\tau}(r) \quad \text{für } R_1 < r < R_2. \quad (8a)$$

Dieser Wechsel nach jeweils $i \cdot T$ bzw. $i \cdot T + \tau$ sec ($i=1, 2, 3, \dots$) kennzeichnet die Periodizität des Vorganges. Wird das System nicht gestört, so ist für den ideal verlaufenden Prozeß kennzeichnend, daß die folgenden Bedingungen erfüllt sind:

$$u_2(r, iT) = u_2(r, (i+1)T), \quad (9a)$$

$$u_2(r, iT + \tau) = u_2(r, (i+1)T + \tau). \quad (9b)$$

Interessiert man sich nur für die Temperaturverteilung in der Eisenform, so läßt sich das Problem vereinfachen, indem man für $r=R_1$ den empirisch bestimmten zeitlichen Temperaturverlauf vorgibt.

2. Programmierung des Problems für einen elektronischen Analogrechner

Bei der näherungsweise, numerischen Lösung eines durch eine partielle Differentialgleichung beschreibbaren Problems geht man im Falle zweier unabhängiger Veränderlicher (hier t und r) gewöhnlich folgendermaßen vor¹: In die (t, r) -Ebene wird ein Gitter gelegt, und die auftretenden Differentialquotienten nach t und r werden durch Differenzenquotienten ersetzt. Die Differentialgleichung und die Randbedingungen werden durch finite Ausdrücke, d. h. durch Linearkombinationen der Funktionswerte in den Gitterpunkten ersetzt. Bei einem Anfangswertproblem berechnet man aus einer gegebenen Anfangsverteilung, d. h. aus den Gitterpunkten für eine feste Zeit, z. B. $t=0$, schrittweise die Funktionswerte in den Gitterpunkten für $t>0$. Dieses Verfahren ist verhältnismäßig zeitraubend, selbst wenn man nur einen groben Überblick über das Verhalten der Lösungen haben will; insbesondere wäre im vorliegenden Fall, in dem der Einfluß verschiedener Werte der Versuchsparameter und der Materialkonstanten zu untersuchen ist, mit einem sehr großen Zeitaufwand zu rechnen.

Nun besteht die Möglichkeit, mit Hilfe einer elektronischen Analog-Rechenmaschine die Integration nach einer unabhängigen Veränderlichen maschinell auszuführen². Dann genügt es, nur für die Differentialquotienten nach der anderen unabhängigen Veränderlichen finite Ausdrücke aufzustellen. Anstelle der Differenzengleichung, aus der man die gesuchte Lösung in den Punkten eines zweidimensionalen Gitters erhält, tritt nun ein System von gewöhnlichen Differentialgleichungen, deren Lösungen kontinuierlich veränderliche Funktionen der einen Koordinate sind,

¹ Vgl. hierzu etwa das Buch von L. COLLATZ [16], in dem nicht nur auf das Differenzenverfahren, sondern auch auf verbesserte Verfahren eingegangen wird. Insbesondere findet man dort auch einige Hinweise zur Untersuchung der Fehlerfortpflanzung und der Stabilität der Näherungslösungen.

² Die hier beschriebenen Berechnungen wurden im Rechenzentrum der Firma Beckman Instruments, München, mit einem elektronischen Analogrechner der Serie EASE 1000 durchgeführt.

¹ Bezüglich der Berechnung der von der Geometrie der Anordnung abhängigen Strahlungsleitzahlen vgl. B. [9] bis [15].

während die andere Koordinate die Bedeutung eines Parameters hat.

In dem vorliegenden speziellen Fall der Wärmeleitungsgleichung, der ein Anfangs-Randwert-Problem darstellt, ist es aus dem folgenden Grunde richtig, die Ableitung nach dem Ort in einen Differenzenquotienten umzuwandeln: Für $t=0$ ist eine Temperaturverteilung $u(0, r)$ gegeben. Diese kann man in die Differenzgleichung einsetzen und erhält dann die zeitlichen Ableitungen für $t=0$. Man sieht, daß es nicht sinnvoll ist, eine Differentialgleichung mit der unabhängigen Variablen r aufzustellen, da man dann die Zeitableitung in einen Differenzenquotienten verwandeln müßte, was voraussetzt, daß man u nicht nur zur Zeit $t=0$ kennt. Das ist jedoch bei einem Anfangswertproblem nicht möglich.

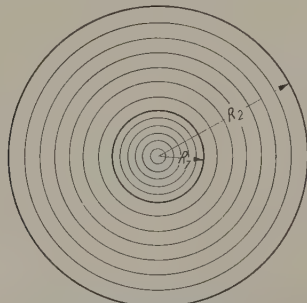


Abb. 1. Unterteilung des Systems Glas-Eisenform zur numerischen Berechnung des zeitlichen Temperaturverlaufes. $R_1 = 6 \cdot s_1$; $R_2 = R_1 + 7 \cdot s_2 = 6 \cdot s_1 + 7 \cdot s_2$; $s_1 = 3,5$ mm; $s_2 = 7$ mm

Es wird also die Gl. (1) durch ein System von gewöhnlichen Differentialgleichungen 1. Ordnung angenähert, deren unabhängige Variable die Zeit ist. Als Lösung gewinnt man damit den zeitlichen Verlauf der Temperatur in diskreten Raumpunkten. Der Rechenvorgang in der Maschine verläuft auf diese Weise in Analogie zur experimentellen Bestimmung der Temperatur. Hierbei werden nämlich an verschiedenen Stellen der Glasform Thermolemente eingeführt, und der dort sich einstellende Temperaturverlauf wird registriert [4]. Letzteres geschieht mit Hilfe eines an die Thermolemente bzw. die Rechenmaschine gekoppelten Schreibers.

Zur Durchführung der Rechnung denkt man sich das ganze System Glas-Eisenform in Schichten unterteilt (s. Abb. 1). Bezeichnet man die Schichtdicke (Schrittweite) mit s , so wird ersetzt

$$\frac{\partial u}{\partial r} \quad \text{durch} \quad (u_{l+1} - u_{l-1})/2s \quad l = 0, 1, 2, \dots, L$$

und

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \quad \text{durch} \quad (u_{l+1} - 2u_l + u_{l-1})/s^2.$$

Es sei insbesondere die Schrittweite im Glas durch s_1 , die im Eisen durch s_2 gegeben. Dann geht die Gl. (1) für einen Punkt $r = l \cdot s_1$ innerhalb des Glases über in die Beziehung

$$\dot{u}_{1l} = \frac{k_1}{s_1^2} \left\{ \left(1 + \frac{1}{2l} \right) u_{1,l+1} - 2u_{1l} + \left(1 - \frac{1}{2l} \right) u_{1,l-1} \right\}. \quad (10a)$$

(Der erste Index bei u kennzeichnet das Medium, ist also 1 für das Glas und 2 für das Eisen.) Für das

Eisen erhält man statt dessen in einem Punkt $r = R_1 + m \cdot s_2$

$$\dot{u}_{2m} = \frac{k_2}{s_2^2} \left\{ \left(1 + \frac{s_2}{2(R_1 + m \cdot s_2)} \right) u_{2,m+1} - 2u_{2m} + \left(1 - \frac{s_2}{2(R_1 + m \cdot s_2)} \right) u_{2,m-1} \right\}. \quad (10b)$$

$m = 1, 2, \dots, M.$

Die Randbedingung (2) für $r=0$ ist jetzt durch ein Differentialgleichung für u_{10} zu ersetzen. Man darf jedoch nicht einfach in der Gl. (10a) $l=0$ setzen, da diese Gleichung unter der Voraussetzung gebildet wurde, daß r endlich ist. Zur Herleitung der richtigen Randbedingung wird $u_1(r, t)$ als Reihe dargestellt:

$$u_1(r, t) = a_0(t) + a_1(t)r + a_2(t)r^2 + \dots$$

Geht man hiermit in die Differentialgleichung (1) ein, so ergibt sich

$$\dot{a}_0 + \dot{a}_1 r + \dot{a}_2 r^2 + \dots = k_1 (2a_2 + 6a_3 r + \dots + \frac{a_1}{r} + 2a_2 + 3a_3 r + \dots).$$

Hieraus folgt zunächst durch Koeffizientenvergleich, daß $a_1 \equiv 0$ gelten muß. Dann erhält man bei $r \rightarrow 0$ die Beziehung

$$\dot{a}_0 = 4k_1 a_2.$$

Da $2a_2 = \frac{\partial^2 u_1}{\partial r^2}(0, t)$ ist, ergibt sich schließlich, wenn

man die Ableitung nach dem Ort wieder durch den entsprechenden Differenzenquotienten ersetzt und dabei berücksichtigt, daß aus Symmetriegründen $u_l = u_{-l}$ gelten muß, als Randbedingung für $r=0$

$$\dot{u}_{10} = \frac{4k_1}{s_1^2} (u_{11} - u_{10}). \quad (11)$$

Die Bedingung für den Übergang von der Glas- in die Eisenschicht erhält man aus (3a) und (3b). Allerdings kann man dabei die 1. Ableitung jeweils nur durch einen einseitigen Differenzenquotienten ersetzen. Schreibt man also die linke bzw. rechte Seite von (3b) als Differenz $u_{1L} - u_{1,L-1}$ bzw. $u_{21} - u_{20}$, wobei $R_1 = L \cdot s_1$ sei, so erhält man wegen (3a), also $u_{1L} = u_{20}$,

$$u_{20} = \frac{\lambda_2 s_1}{\lambda_1 s_2 + \lambda_2 s_1} u_{21} + \frac{\lambda_1 s_2}{\lambda_1 s_2 + \lambda_2 s_1} u_{1,L-1}. \quad (12)$$

Für den rechten Rand $r = R_2$ bekommt man schließlich auf Grund der Ausstrahlungsbedingung (4) wiederum durch Bildung des einseitigen ersten Differenzenquotienten, wenn $R_2 = R_1 + M \cdot s_2$ ist,

$$u_{2,M} = \frac{1}{1 + h \cdot s_2} u_{2,M-1} + \frac{h \cdot s_2}{1 + h \cdot s_2} u_a. \quad (13)$$

In den folgenden Rechnungen fällt der Term mit u_a fort, weil man ohne Einschränkung der Allgemeinheit $u_a = 0$ setzen kann.

Damit ist ein System von Gleichungen aufgestellt, mit dem das zeitliche Temperaturverhalten in dem Glas-Eisensystem näherungsweise beschrieben wird und das unmittelbar auf einem Analogrechner nachgebildet werden kann. Der besseren Übersicht halber

es System noch einmal zusammenhängend und allgemeinen Koeffizienten dargestellt:

$$\left. \begin{aligned} &= A u_{11} - A u_{10}, \\ &= B_1 u_{12} - D u_{11} + C_1 u_{10}, \\ &= B_2 u_{13} - D u_{12} + C_2 u_{11}, \\ &\vdots \\ &= B_{L-1} u_{20} - D u_{1,L-1} + C_{L-1} u_{1,L-2}, \\ &= u_{20} = E u_{21} + F u_{1,L-1}, \\ &= G_1 u_{22} - I u_{21} + H_1 u_{20}, \\ &= G_2 u_{23} - I u_{22} + H_2 u_{21}, \\ &\vdots \\ &= G_{M-1} u_{2M} - I u_{2,M-1} + H_{M-1} u_{2,M-2}, \\ &= K u_{2,M-1}. \end{aligned} \right\} (14)$$

Konstanten $A \dots K$ hängen mit den Materialkonstanten, den Versuchsparametern und der Größe der Gitterpunkte zusammen:

$$A = \alpha \frac{4k_1}{s_1^2},$$

$$B_l = \alpha \frac{k_1}{s_1^2} \left(1 + \frac{1}{2l} \right),$$

$$C_l = \alpha \frac{k_1}{s_1^2} \left(1 - \frac{1}{2l} \right),$$

$$D = \alpha \cdot 2 \frac{k_1}{s_1^2},$$

$$E = \frac{\lambda_1 s_2}{\lambda_1 s_2 + \lambda_2 s_1},$$

$$F = \frac{\lambda_2 s_1}{\lambda_1 s_2 + \lambda_2 s_1},$$

$$G_m = \alpha \frac{k_2}{s_2^2} \left(1 + \frac{s_2}{2(R_1 + m s_2)} \right),$$

$$H_m = \alpha \frac{k_2}{s_2^2} \left(1 - \frac{s_2}{2(R_1 + m s_2)} \right),$$

$$I = \alpha \cdot 2 \frac{k_2}{s_2^2},$$

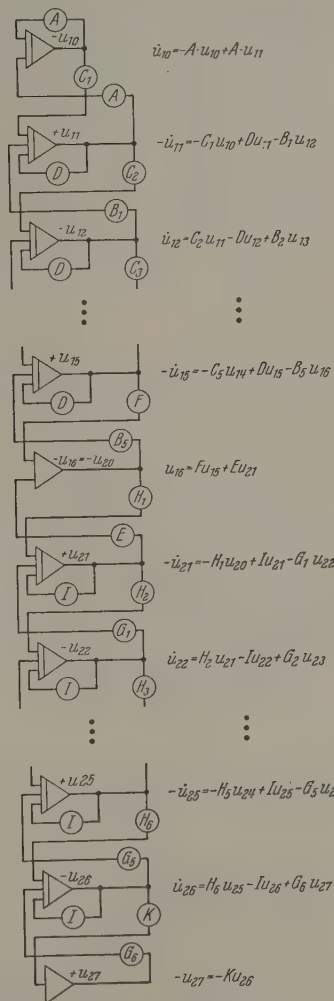
$$K = \frac{1}{1 + h s_2}.$$

in ist α ein willkürlich wählbarer Faktor, der die Skala des Rechenvorgangs bestimmt. Er wurde gewählt, daß der Rechenprozeß mit der gleichen Geschwindigkeit wie der technische Vorgang abläuft. Auf diese Weise gewann die Berechnung ein Höchstmaß an Anschaulichkeit.

Die Schaltung zu dem Gleichungssystem (14) ist Abb. 2 mit einer Erklärung der verwendeten Symbole dargestellt. Zur weiteren Erläuterung sei das Folgende angemerkt: Die u_v werden mit alternierenden Zeichen berechnet, da man auf diese Weise so viele Verstärker, wie die Schaltung Integratoren enthält, sparen kann. (Dies beruht darauf, daß jeder Integrator das Vorzeichen umkehrt, so daß man $-\dot{u}_v$ erhalten muß, um $+\dot{u}_v$ zu erhalten. $+\dot{u}_v$ müßte aber wiederum mit Hilfe eines Verstärkers in $-\dot{u}_v$ umgekehrt werden, damit $-\dot{u}_{v+1}$ und $-\dot{u}_{v-1}$ gebildet werden können usw.)

Der Feinheit der Unterteilung, d.h. der möglichen Anzahl der zu berechnenden Punkte, sind praktisch

auf zwei Weisen Grenzen gesetzt: dadurch, daß die Zahl der zur Verfügung stehenden Verstärker begrenzt ist, und dadurch, daß die Genauigkeit der elektronischen Rechnung mit wachsender Anzahl der Integratoren abnimmt. Da andererseits die mathematische



Summenbildner Integrator Potentiometer

Abb. 2. Schaltung des Analogrechners zur numerischen Ermittlung der Temperaturverteilung in Kugel und Vorförm während der Glaszeit. Für die glasfreie Zeit ist der obere Eingang des Integrators u_{11} abzutrennen und durch Zuleitung einer konstanten Spannung zu ersetzen. — Neben jedem Integrator ist die Summe der zugehörigen Eingangsgrößen angegeben

Genauigkeit mit der Anzahl der Gitterpunkte zunimmt, gibt es bei dem beschriebenen Verfahren ein Optimum an Genauigkeit.

Im vorliegenden Fall wurde, wie auch das Bild der Schaltung zeigt, $L=6$ und $M=7$ gesetzt. (Das entspricht bei den vorgegebenen Längenmaßen Schrittweiten von 3,5 mm für s_1 und 7 mm für s_2 .) Man befindet sich damit hinsichtlich der Genauigkeit noch auf derjenigen Seite, auf der man sich dem Optimum durch Verfeinerung der Unterteilung nähert.

3. Berechnung der Temperatur für den Fall, daß auf der Innenseite ein zeitlicher Temperaturverlauf vorgeschrieben ist

Zunächst wurde vom Glas in der Form abgesehen und für den Punkt $r = R_1$ eine experimentell bestimmte Zeitfunktion $F(t) = u_2(R_1 t)$ vorgeschrieben. Es wurde

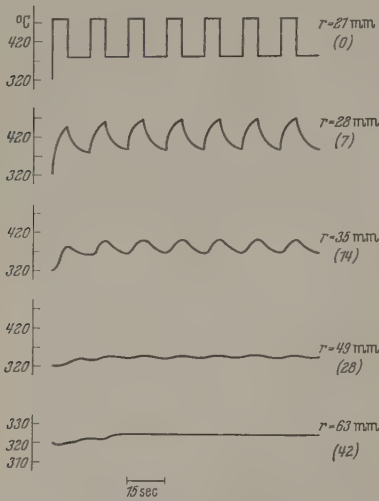


Abb. 3—5. Numerische Beispiele zur Verzerrung einer auf der Innenwand einer Eisenform gegebenen Wärmewelle bei deren Vordringen in das Eisen der Form

Abb. 3. Auf der Formaußenwand war die Bedingung der Isothermie vorgeschrieben. Die neben den Kurven stehenden Zahlen geben den Abstand der „Meßstelle“ vom Zentrum der Form in mm an

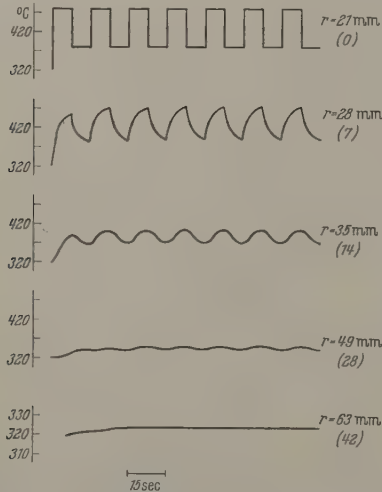


Abb. 4. Das hier dargestellte Problem unterscheidet sich vom vorhergehenden (Abb. 3) durch die Gestalt der auf der Forminnenwand ($r = 21$ mm) vorgegebenen Temperatur-Zeitfunktion

also derjenige Teil der Schaltung, welcher der Glasform entspricht, von dem anderen abgetrennt, indem die Verbindung zwischen den Integratoren 16 und 21 unterbrochen wurde. Die so von dem Integrator 21 weggenommene Eingangsspannung wurde dann ersetzt durch eine Spannung von der Form $F(t)$.

Die Funktion $F(t)$ war als periodische Rechteckfunktion vorgeschrieben (s. Abb. 3—5 (0)) und wurde auf dem Analogrechner dadurch erzeugt, daß eine

konstante Spannung mit Hilfe eines Schalters in regelmäßigen Abständen von Hand aus- und eingeschaltet wurde. (Im Prinzip läßt sich eine solche Funktion auch elektronisch erzeugen, was jedoch bei niedrigen Frequenzen einen unnötigen Aufwand bedeutet.)

In den Abb. 3 bis 5 ist eine Anzahl berechneter Temperatur-Zeitkurven wiedergegeben, um einmal den Einfluß einer unterschiedlichen Kühlung der Formaußenwand, zum anderen den Einfluß verschiedener Arbeitszeiten auf die Temperatur in der Glasform zu zeigen. In den einzelnen Bildern ist jeweils von oben nach unten dargestellt: der empirisch gegebene zeitliche Temperaturverlauf auf der Forminnenwand (0), sowie der Temperaturverlauf im Abstand von 7, 14, 28 und 42 mm von der Forminnenwand.

Als Temperaturleitzahl k_2 für das Eisen wurde in allen Fällen ein Wert von $0,073 \text{ m}^2/\text{h}$ angenommen [17], [18]. Diese Zahl stellt einen Extremwert dar und beschreibt das sehr gute Temperaturleitvermögen von reinem Eisen. Grauguß liegt, ebenso wie Spezialstähle für Glasformen, bezüglich der Temperaturleitzahl niedriger. Ohne daß die Rechnungen wesentlich komplizierter werden, kann die Temperaturabhängigkeit der Größe k_2 bei der Behandlung des in diesem Abschnitt besprochenen Problems mit dem Analogrechner berücksichtigt werden, sobald sie in Form einer Kurve oder Tabelle vorliegt.

In Analogie zu den Messungen von TRIER [4] wurde angenommen, daß auf der Forminnenwand die Temperatur zwischen 380 und 480°C schwankt (i. e. Bild 21). Ferner wurde vorausgesetzt, daß zu Beginn

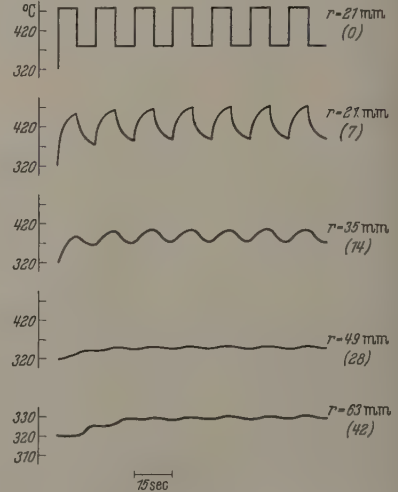


Abb. 5. Das hier dargestellte Problem unterscheidet sich von dem in Abb. 4 dargestellten durch die verschiedene Wärmeleitung an der Formaußenwand. Im hier vorliegenden Fall wurde $k = 0,14 \text{ mm}^2/\text{sec}$ gesetzt

der Rechnung die Eisenform eine konstante Anfangstemperatur von 320°C besitzt. Der Einfluß dieser Anfangsverteilung ist nach längstens 5 Perioden abgeklungen. Bei der Berechnung der in Abb. 3 und Abb. 4 dargestellten Kurven wurde angenommen, daß auf der Formaußenwand eine unendlich große Wärmeübergangszahl gegeben sei. Der Unterschied besteht hier nur darin, daß sich im Falle von Abb. 3 die Forminnenwand 6 sec lang auf einer Temperatur von 480°C und

n anschließend 9 sec lang auf 380° C befand. Im
en Falle waren die genannten Zeiten jeweils
ec. Die Dauer einer Periode betrug in beiden
n 15 sec. Man erkennt die wachsende Verzer-
der Wärmewellen mit fortschreitender Eindring-
in das Eisen der Form. Außerdem zeigt ein Ver-
h beider Abbildungen, daß eine Verlängerung der
zeit“, d. h. der Zeit, in der sich das Glas in der Form
nd, um 1,5 sec bei gleichbleibender Gesamtperiode
Erhöhung der im Abstand von 7 mm von der
innenwand ermittelten Temperatur um rund
C bewirkt. Eine solche Steigerung der mittleren
temperatur, die bei schlechter Wärmeleitfähig-
des Formmaterials noch größer wird, macht sich
n in 28 mm Abstand von der Forminnenwand
bemerkt.

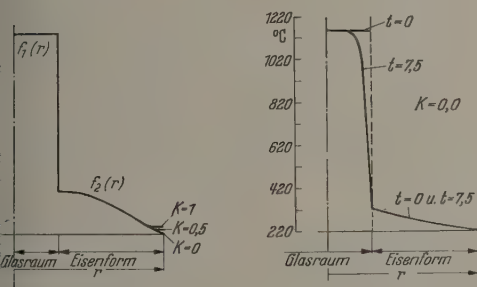


Abb. 6

Abb. 6. Anfangsverteilung der Temperatur im Glas und in der Eisenform zu Beginn des Rechenprozesses. Die im Bereich der Eisenform $R_1 < r < R_2$ gegebene Anfangsverteilung $f_2(r)$ bestimmt den Einschwingvorgang, hat also auf die sich endgültig einstellende Formtemperatur keinen Einfluß.
Abb. 7. Örtliche Temperaturverteilung im Glas und in der Glasform am Ende der Glaszeit (7,5 sec) und am Ende der glasfreien Zeit (15 sec). Die für K angegebenen Werte bestimmen die Art der Kühlung der Formaußenwand.

der Eisenform mit dem Analogrechner zu realisieren, geht man auf die folgende Weise vor:

Zunächst wird eine Anfangsverteilung für die Temperatur in Glas- und Eisenform hergestellt, indem die einzelnen Raumpunkten entsprechenden Zahlenwerte der Temperatur, in Spannungswerte übersetzt, als Anfangsbedingungen an den Integratorausgängen eingestellt werden. Die Rechnung wird τ sec nach dem Start abgestoppt. Man versetzt hierbei die Maschine in die sogenannte „Haltestellung“, in der die Spannungen an sämtlichen Verstärkerausgängen ihren zur Zeit $t = \tau$ erreichten Wert behalten. In dieser Stellung kann man die Verbindung zwischen Glas- und Eisenform auftrennen und statt dessen dem Eingang des Integrators 21 eine Spannung, die dem Wert von $u_2(R_1)$ bei leerer Form (s. hierzu (7)) entspricht,

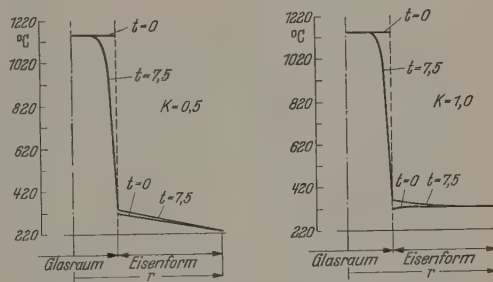


Abb. 7

Der Vergleich von Abb. 4 und Abb. 5 veranschaulicht den Einfluß einer verschiedenen Kühlung der Formaußenwand bei gleichem Arbeitsrhythmus der Maschine. Die äußere Wärmeleitzahl wurde im Falle Abb. 5 mit $0,14 \text{ mm}^{-1}$ angenommen. Die in der Form der Forminnenwand geltenden Kurven sind bei guten Temperaturleitfähigkeit des Eisens gegenüber den in Abb. 4 dargestellten nicht merklich verändert. Die schlechtere Wärmeableitung macht sich in einem Abstand von mehr als 28 mm von der Forminnenwand bemerkbar. Interessant ist, daß in der Form der schlechteren Wärmeableitung der kleine abgehende Anteil in der bei 42 mm geltenden Kurve nicht auftritt, wogegen er sich im Einschwingvorgang in beiden vorhergehenden Fälle deutlich bemerkbar macht.

Als praktisch wichtige Folgerung ergibt sich, daß die mittlere Temperatur in der Nähe der Innenseite der Form, die für die Qualität der herzustellenden Gegenstände sehr wichtig ist, gegen eine Änderung des Arbeitsrhythmus der Maschine empfindlicher ist, gegen eine Änderung der äußeren Kühlung der Form.

4. Berechnung der Temperatur im System Glas-Eisenform

a) Die praktische Durchführung

Auf die Schaltung, die der Analog-Berechnung des auf S. 185 beschriebenen Prozesses zugrunde zu legen wurde, wurde im zweiten Abschnitt bereits hingewiesen (Abb. 2). Um das abwechselnde Füllen und Leeren

zuführen. Hierfür genügt das Umlegen eines Umschalters.

Wesentlich für das geschilderte Verfahren ist, daß man dann von der Haltestellung aus weiterrechnen kann. Das heißt, die Verteilung $u_2(r, \tau) = f_2(r)$, die sich, wie bereits gesagt wurde, während der Haltestellung nicht ändert, dient beim Einschalten der Weiterrechnung automatisch als neue Anfangsverteilung. Nach $T - \tau$ sec schaltet man abermals auf „Halt“, legt wieder den Schalter um (d. h. führt neues Glas mit der gleichen Temperaturverteilung wie zu Beginn des 1. Zyklus in die Eisenform ein) und so fort, entsprechend der auf S. 185 gegebenen Vorschrift und auf die oben beschriebene Weise. Der Temperaturverlauf wird für jeden Punkt registriert, und die Rechnung ist beendet, wenn die Bedingungen (9a) und (9b) erfüllt sind.

Bei der Durchführung der Rechnungen wurde die Temperatur von 220° C an gezählt. Unter der Annahme, daß in dem Zeitintervall $iT + \tau \leq t < (i+1)T$, $i = 0, 1, 2, \dots$ (leere Form) die Innenseite der Form auf die konstante Temperatur von 320° C gekühlt wird, wurde in diesen Intervallen mit $u_{20} = 320^\circ \text{C}$ gerechnet. Die Zeit $\tau = T/3$ wurde, etwa den Gegebenheiten der Praxis entsprechend, zu 7,5 sec angenommen. Die Dauer einer Periode beträgt demnach 22,5 sec. Der Innenradius der Form wurde zu 21 mm, die Dicke der Form zu 49 mm angenommen. Die zugrunde gelegten thermischen Konstanten sind der Tabelle zu entnehmen. Sie stellen Extrema dar.

Die endgültige Temperaturverteilung, die sich nach iT bzw. $iT + \tau$ sec ($i \approx 10$) einstellt, ist in Abb. 7

Tabelle. Wärmeleitvermögen von Glas (λ_1) und Eisenform (λ_2) und Temperaturleitzahlen von Glas (k_1) und Eisenform (k_2)

	I	II	III	IV	
λ_1	0,8	2,0	0,8	2,0	$\frac{\text{kcal}}{\text{m h grd}}$
k_1	0,002	0,006	0,002	0,006	$\frac{\text{m}^2}{\text{h}}$
λ_2	63	50	50	63	$\frac{\text{kcal}}{\text{m h grd}}$
k_2	0,06	0,02	0,02	0,06	$\frac{\text{m}^2}{\text{h}}$

für den Fall I der Tabelle für drei verschiedene Arten der äußeren Kühlung dargestellt.

b) Bemerkungen zu den Ergebnissen

Ein erstes Ergebnis der Rechnungen ist, daß die vorgegebene Übertemperatur der Form gemäß Abb. 7 nach längstens 10 Zyklen ausgeglichen ist, wenn die in der Tabelle angegebenen Materialkonstanten eingesetzt werden. Das gilt für jede der drei angenommenen Kühlarten.

Um den Einfluß einer verschieden starken Kühlung der Formaußenwand zu diskutieren, werde Abb. 7 betrachtet. Der Wert $K=0$ entspricht einer extrem guten Kühlung, der Fall $K=1$ der adiabatischen Isolation. Der dazwischen liegende Wert $K=0,5$ entspricht einer äußeren Wärmeleitzahl $h = 0,14 \text{ mm}^{-1}$. Bei der gewählten Kombination der Materialkonstanten — niedrige Wärmeleitfähigkeit des Glases, hohe Wärmeleitfähigkeit des Formmaterials — bewirkt die scharfe Kühlung der Formaußenwand, daß die innerhalb der Glaszeit vom heißen Glas abgegebene Wärme vollständig abgeleitet wird. Für die beiden anderen K -Werte gilt dies nicht. Insbesondere ist für $K=1$ die Außentemperatur der Form um etwa 110°C höher als die auf 220°C liegende Temperatur der Umgebung. Daß die Formtemperatur nicht kontinuierlich ansteigt, liegt daran, daß während der glasfreien Zeit durch die scharfe Kühlung von der Forminnenwand hinreichend viel Wärme abgeführt wird.

Einen Überblick über den Einfluß der verschiedenen thermischen Kennzahlen bei unterschiedlicher Kühlung der Formaußenwand erhält man durch Vergleich der Temperaturwerte an der Formaußen- bzw. Forminnenwand. Auf die Diskussion dieser bevor-

zugt glastechnisch wichtigen Zusammenhänge wird hier verzichtet¹.

Zusammenfassung

Mit Hilfe einer elektronischen Analog-Rechenmaschine wurde die Temperaturverteilung berechnet, die sich in der bei der Hohlglasherstellung verwendeten Vorform und dem Glaskübel einstellt. Die Rechnungen wurden für zwei verschieden gut leitende Gläser zwei verschieden gut leitende Eisenformen und für jeweils drei verschiedene, auf der Außenseite der Form gegebene Kühlbedingungen durchgeführt. Außerdem wurde gezeigt, wie sich der Arbeitsrhythmus der Maschine auf die Einstellung der Temperatur in der Glasform auswirkt.

Die Untersuchungen wurden im Auftrag der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie, Frankfurt a. M., durchgeführt. Für deren finanzielle Unterstützung sei auch an dieser Stelle gedankt.

Literatur: [1] GIEGERICH, W.: Glastechn. Ber. **23**, 161 bis 169 (1950). — [2] GIEGERICH, W.: Glastechn. Ber. **26**, 333 bis 341 (1953). — [3] GIEGERICH, W., u. F. OBERLIES: Glastechn. Ber. **26**, 363—378 (1953). — [4] TRIER, W.: Glastechn. Ber. **28**, 336—351 (1955). — [5] WILLE, R.: Glastechn. Ber. **28**, 351—359 (1955). — [6] SCHRECK, C.: Glastechn. Ber. **28**, 359—368 (1955). — [7] BABCOCK, C.L., and D.A. MCGRAW: Glass Ind. **37**, 137—142, 144—146, 148—151, 161 (1957). — [8] DEEG, E.: Phys. Verh. **9**, 116—117 (1958). — [9] CZERNY, M., u. L. GENZEL: Glastechn. Ber. **25**, 134—139 (1952). — [10] CZERNY, M., u. L. GENZEL: Glastechn. Ber. **25**, 387—392 (1952). — [11] GENZEL, L.: Z. Physik **135**, 177—195 (1953). — [12] WALTHER, A., J. DÖRR u. E. ELLER: Glastechn. Ber. **26**, 133—195 (1953). — [13] GEFFCKEN, W.: Glastechn. Ber. **29**, 42—49 (1956). — [14] GARDON, R.: J. Amer. Ceram. Soc. **41**, 200—209 (1958). — [15] ECKHARDT, G.: Wärmeleitung und Wärmestrahlung in Gläsern zwischen 100 und 1200°C . Diss. Univ. Frankfurt a.M. 1958. — [16] COLLATZ, L.: Numerische Behandlung von Differentialgleichungen. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1951. — [17] DAEVES, K.: Werkstoffhandbuch Stahl und Eisen, 3. Aufl. Düsseldorf: Stahleisen GmbH. 1953. — [18] SCHACK, A.: Der industrielle Wärmeübergang, 4. Aufl. Düsseldorf: Stahleisen GmbH 1953. — [19] DEEG, E.: Glastechn. Ber. **32**, 402 (1959).

Dr. EMIL DEEG,

Würzburg, Max-Planck-Institut für Silikatforschung
(jetzt: Allentown, Pa. USA, Bell Telephone Laboratories)

Dr. IRENE HERTWECK-CRONE,

München, Beckman Instruments GmbH

¹ Vgl. [19] sowie den ausführlichen, bei der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie, Frankfurt a.M. deponierten Bericht „Berechnung der raum-zeitlichen Temperaturverteilung, die sich während der Kübelherstellung im Glas und in der Vorform einstellt“.

Buchbesprechungen

Blatt, John M., und Victor F. Weisskopf: Theoretische Kernphysik. Leipzig: B. G. Teubner 1959. 739 S. u. 128 Abb. Geb. 42.—.

Es handelt sich um eine Übersetzung des 1952 bei Wiley and Sons, New York, erschienenen Werkes „Theoretical Nuclear Physics“, das schon Ende 1951 beendet wurde. Das Vorwort zur Deutschen Übersetzung, die durch Dr. GEISSLER, Leipzig erfolgte, schrieb 1958 Professor B. KOCKEL, Leipzig, der die wissenschaftliche Betreuung der Übersetzung übernommen hatte. — Bei dieser Sachlage gibt das Buch natürlich nur den Stand der Theorie vor 8 Jahren wieder. BLATT und WEISSKOPF betonen in ihrem eigenen Vorwort, daß sie z.B.

die Theorie der Kernspaltung nur sehr oberflächlich behandeln konnten, da die Unterlagen dazu 1951 noch zu großen Teil geheim gehalten wurden. Ähnlich steht es bei manchen anderen Punkten. Aber da die Verfasser ja erstrangige Fachleute sind, dürfte die deutsche Übersetzung trotzdem für viele, die in die Kerntheorie eindringen wollen, sehr wertvoll sein. Die Behandlungsweise ist in allen XIV Kapiteln äußerst gründlich. Die vielen Figuren erleichtern das Verständnis. Zwei Anhänge behandeln die Drehimpulsoperatoren und ihre Eigenfunktionen sowie Multipolstrahlung. Bemerkenswert ist das ausführliche Literaturverzeichnis und das Sachverzeichnis.

W. MEISSNER

vos, G.: Lehrbuch der Theoretischen Physik. 10. Aufl. furt: Akademische Verlagsgesellschaft 1959. 842 S. u. bb. Gzl. DM 38.—.
enn ein Buch seine 10. Auflage erlebt, so spricht diese ke mehr als alle Empfehlungen für seinen Wert. So wie rliegende Werk seit seinem ersten Erscheinen vor 27 Jah- nzähligen Physikern ein sicherer Führer in die theore- Physik war, so wird auch die neue Auflage den Studenten rrbuch unentbehrlich sein, auf das man auch als fertiger rker immer wieder gerne zurückgreift. Wie kaum ein es Werk genügt es dem „Einfachheits-Postulat“ der k: Es ist wirklich alles so einfach, klar und prägnant dar- lt, wie es die Materie eben zuläßt. Obwohl die klassische k eindeutig im Vordergrund steht, wurde es von Auflage uflage auch den Erfordernissen der modernen Physik r mehr angepaßt. So ist in dieser Auflage die Wellenmek k durch Abschnitte über die Deutung der ψ -Funktion, Erwartungswerte und über den Zeeman-Effekt, die Kernk durch eine Erweiterung der Darstellung der Elementar- en bereichert. Auf klassischem Gebiet kamen Betrach- n über den Antiferromagnetismus, die Ferroelektrizität ie Gleichrichtereigenschaften von Halbleitern neu dazu. hl sich der Preis des Buches verdoppelt hat, wird es auch rser Hinsicht gegenüber gleichrangigen Werken immer konkurrenzlos sein.

Die Freude über die neue Auflage mischt sich leider die r, daß der Verfasser ihr Erscheinen nicht mehr erlebt iher wird eine ganze Generation von Physikern, der er liesem Buche den Zugang zur theoretischen Physik er- ert hat, dankbar seiner gedenken. A. HAUG

Macke, W.: Quanten. Ein Lehrbuch der theoretischen ik. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest und g KG. 1959. XII u. 495 S., 127 Abb. Geb. DM 29.50.
on dem geplanten sechsbändigen Lehrbuch der theore- n Physik von W. MACKE ist nach dem 2. Bande [„Wel- besprochen in dieser Zeitschrift 11, 39 (1959)] jetzt der nd mit dem Titel „Quanten“ erschienen, der die nicht- vistische Quantentheorie bringt.
auf eine „Vorgeschichte der Quantentheorie“, die die ügsten, nicht in den Rahmen der klassischen Theorie pas- n Tatsachen und die vorläufigen quantentheoretischen tze von PLANCK, BOHR und SOMMERFELD behandelt, folgt Abschnitt „Teilchenquantelung“, in dem, vom kanoni- Formalismus der Punktmechanik ausgehend, die Hei- rgische Matrixmechanik für N Teilchen einschließlich rtauschungsrelationen entwickelt wird.
im nächsten Abschnitt, „Wellenquantelung“ genannt, n Anschluß an die Theorie der Materiewellen von ROGIE die Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen und tistische Deutung der Wellenfunktion behandelt. Sodann aber in Analogie zur Matrixmechanik das allgemeine ma der Wellenquantelung für beliebige Teilchenzahl dar- lt. Nach einigen Anwendungen auf eindimensionale Be- ungen wird durch Vergleich mit der Matrixmechanik auch ie Schrödinger-Gleichung für mehrere Teilchen abgeleitet.
Die drei folgenden Abschnitte „gebundene Zustände“, „bau der Atome und Moleküle“ und „Streu- und Stoß- leme“ bringen eine große Zahl von Anwendungen der rie.

Im letzten Abschnitt wird der Hilbert-Raum eingeführt ie Quantentheorie ohne Benutzung einer speziellen Dar- ingsform entwickelt. Hier wird auch, von einer klassi- a Wellentheorie ausgehend, die Minus- und Plusquante- n von Wellenfeldern durchgeführt und dann der Beweis ie Übereinstimmung der physikalischen Aussagen der antelten Teilchentheorie und der gequantelten Wellen- ie erbracht. Zum Schluß werden noch einige Invarianz- schaften des Hamilton-Operators und die sich daraus bendenden Erhaltungssätze abgeleitet.
Am Ende jedes Unterabschnittes werden einige Übungs- aben gestellt, deren Lösungen am Ende des Bandes ge- n werden. Die relativistische Quantentheorie soll im 16 „Quanten und Relativität“ folgen.

Das Buch ist ein Lehrbuch im eigentlichen Sinne des tes. Der Verfasser verzichtet auf den vielleicht „elegan-“ Weg, dem Leser von vornherein ein hochabstraktes es Gebäude vorzusetzen und systematisch die an der hrung prüfbaren Folgerungen abzuleiten. Vielmehr baut ie Theorie vor dem Leser allmählich auf und erleichtert das Verständnis, indem er stets das Grundsätzliche be- und nicht allzu viel der rein mathematischen Ableitung

überläßt. Immer wieder werden auch solche Zusammenhänge aufgezeigt, die für den Gang der Ableitungen nicht notwendig sind. Bei der Auswahl der Anwendungsbeispiele sind didak- tische Gesichtspunkte, nicht ein Streben nach Vollständigkeit maßgebend gewesen.

Das Buch ist für fortgeschrittene Studenten der Physik und junge Physiker vorzüglich geeignet, besonders für solche, die die Theorie nicht nur der Anwendungen wegen betreiben, sondern in den Geist der Theorie eindringen wollen. Auch Do- zenten der Physik können dem Buch manche Anregung dik- taktischer Art entnehmen. G. HETTNER

Rzewuski, J.: Field theory. Part I, Classical theory. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe 1958. 297 S. u. 7 Abb. Geb. DM 18.90.

Das in zwei Bänden geplante Werk gibt im vorliegenden 1. Teil die Behandlung der nichtquantisierten, klassischen Feldtheorie. Ausgehend von der Lorentz-Gruppe und ihren Darstellungen wird zunächst eine klare und leicht verständ- liche Einführung in die Theorie der Tensoren und Spinoren gegeben. Das zweite Kapitel ist der Dynamik der Felder ge- widmet. Das Variationsprinzip wird von vornherein so all- gemein formuliert, daß sowohl lokale als auch nichtlokale Sy- steme erfaßt werden. Eine ausführliche Behandlung finden ie Erhaltungssätze und die ihnen zugrunde liegenden Inva- rianzen. Das dritte Kapitel, das mit „Beispiele“ überschrieben ist, nimmt nahezu die Hälfte des Buches ein. Es werden darin ie verschiedenen Felder sowie deren Wechselwirkungen ein- gehend diskutiert. Am Ende des Buches findet sich eine Dis- kussion der Eigenschaften der Fundamentallösungen der Feld- gleichungen (Δ -Funktionen). Leider vermißt man im vor- liegenden Band ein alphabetisches Sachregister, das vermut- lich erst im zweiten Band für beide Teile gemeinsam erscheinen wird.

Das Buch zeichnet sich durch eine systematisch wohldurch- dachte Gliederung des Stoffes aus. Die nicht zu knappen For- mulierungen erlauben dem Leser eine rasche Einarbeitung in diese für die Theorie der Elementarteilchen grundlegenden Probleme. E. FICK

Jong, W.D. de: Kompendium der Kristallkunde. Unter Mitwirkung von J. BOUMAN. Deutsche, nach der ersten holländischen Aufl. neu bearbeitete u. erweiterte Ausgabe. Wien: Springer 1959. 258 S. u. 227 Abb. Gzl. DM 44.—.

Die Kristallkunde, ursprünglich ein Teilgebiet der Mine- ralogie, hat seit der Entdeckung der Röntgeninterferenzen durch M. VON LAUE fortwährend an Bedeutung für die ver- schiedensten Gebiete der Physik zugenommen. Es liegt daher auf der Hand, daß der Physiker nicht umhin kann, sich mit den wichtigsten Tatsachen der Kristallkunde vertraut zu machen. Das vorliegende Buch erhebt zwar nicht den Anspruch ein ausführliches Lehrbuch zu sein, aber es vermittelt in gedrängter Darstellung eine Übersicht über alle einschlägigen Fragen und Tatsachen. Geschickt ausgewählte Literaturhinweise ermög- lichen außerdem in allen Kapiteln ein tieferes Eindringen in die Materie. Großes Gewicht legt der Verfasser auf den geo- metrischen Teil, um die Rolle der Symmetrie in der Kristall- kunde besonders hervortreten zu lassen. Das Kompendium ist 1951 in holländischer Sprache erschienen und wird nun in einer neubearbeiteten und erweiterten Übersetzung vorgelegt. Die Übersetzung wurde am mineralogischen Institut der Universität Wien von Frau Dr. STRADNER vorgenommen. Das Buch gliedert sich in die Hauptabschnitte geometrische Kristallkunde, Kristallstrukturkunde, Kristallchemie, Kristall- physik. Vor allem die letzten Abschnitte enthalten eine um- fangreiche Aufzählung von Tatsachen, die jedoch meist nur mit wenigen Sätzen erläutert werden können. Nicht nur fortgeschrittene Studenten, für die das Buch als Repetitorium gedacht ist, sondern alle, die sich rasch über die Vielfalt der Erscheinungen in Kristallen informieren wollen, werden dieses Kompendium gerne zur Hand nehmen. W. WALDEICH

Bowden, F.P., und D. Tabor: Reibung und Schmierung fester Körper. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1959. 430 S. u. 114 Abb. u. 32 Bildtafeln. Geb. DM 41.40.

Die Reibung fester Körper ist ein Kapitel, das trotz seiner überragenden Bedeutung in den Lehrbüchern zu kurz kommt, vor allem, was die physikalischen — und auch chemischen — Vorgänge in den durch Reibung betroffenen, ausdehnungs- mäßig sehr kleinen Gebieten der Grenzflächen anlangt. Daß die Dinge doch nicht so primitiver Natur sind, welche Vielfalt

von unterschiedlichen Erscheinungen in mikroskopischen Zonen und kurzen Zeitdauern auftreten kann, wie sie analysiert werden und welche wichtige Rolle sie spielen, das erkennt man überrascht bei der Lektüre dieser aufschlußreichen, mit Prinzipskizzen, Mikrophotographien und Oszillogrammen reich und gut ausgestatteten Monographie. Im Rahmen der dem physikalisch experimentierenden Ingenieur vertrauten Begriffswelt bringen die Verfasser Ergebnisse von Versuchen — meist auch in Kurvenform — über Temperatur, Reibungswärme, plastisches Fließen und Oberflächenbeschädigung an der reibenden Oberfläche. Sie vermitteln gleichzeitig Vorstellungen über den inneren Mechanismus bei metallischer und nichtmetallischer Reibung, Grenzschmierung und Polieren, über die Wirkungsweise von Lagerlegierungen, den Einfluß der Reinheit von Oberflächen und der Schmiermittel auf Reibung Adhäsion. Darüber hinausgehend, werden mit wissenschaftlicher Methodik auch die Hochdruckschmierung, das Versagen mancher Schmierschichten, das Wesen der Berührung zwischen zusammenstoßenden Körpern, die Natur des metallischen Verschleißes, die Adhäsion, das Auftreten von chemischen Reaktionen infolge Reibung und Stoß untersucht.

Aus dieser stichwortartigen Aufzählung erkennt man schon, daß das Buch mehr enthält, als der Titel vermuten läßt. Referent möchte es jedem empfehlen, der sich grundlegende und vertiefte Einsichten bei all den genannten technischen Vorgängen verschaffen will. Ein umfangreiches Schrifttumverzeichnis am Ende jedes Abschnitts hilft jedem, sich schnell über Originalarbeiten zu informieren. Im übrigen: Es wäre eine verdienstvolle und sicher auch interessante Aufgabe für einen Theoretiker, die Phänomene in den Grenzflächen quantentheoretisch zu deuten mit dem Ziele, quantitative Beziehungen in integraler Form, wie sie für den Praktiker hauptsächlich interessant sind, festzustellen. H. STEFANIAK

Handbuch der Physik. Hrsg. von S. FLÜGGE, Bd. XLVIII: Geophysik II, Redaktion J. BARTELS. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1957. VIII, 1045 S. u. 497 Fig. Gzl. DM 198.—

Durch das Internationale Geophysikalische Jahr ist das allgemeine Interesse an geophysikalischen Problemen stark gestiegen. Um so mehr ist es zu begrüßen, daß schon zwei stattliche Bände Geophysik des Handbuches für Physik erschienen sind. Besonders inhaltsreich ist Geophysik II mit einer Fülle von Einzeldarstellungen, die es verbietet, die Autoren gesondert zu nennen. Behandelt wird vornehmlich die Physik der Lufthülle und der Ozeane.

Schon der erste Artikel über „Dynamic Meteorology“ gibt Aufschluß über die der allgemeinen Luftzirkulation, dem Entstehen von Hoch und Tief zugrunde liegenden Theorien. Sie haben in den letzten Jahren eine wesentliche Ausgestaltung erfahren im Hinblick auf die Probleme der numerischen Wettervorhersage. Ein weiterer grundlegender Abschnitt „Strahlung in der unteren Atmosphäre“ behandelt den komplizierten Energieumsatz durch Strahlung, der leider theoretisch wie auch durch Beobachtung erst ungenügend erfaßt ist, trotz der erheblichen Fortschritte in letzter Zeit. Weitere Kapitel haben speziellere Inhalte, wie Luftelektrizität, Ozonschicht, Schallfortpflanzung, Wolkenphysik und Meteorphysik. In dieser heterogenen Ansammlung von Stichworten kommt die Komplexität der in der irdischen Lufthülle stattfindenden physikalischen Prozesse zum Ausdruck.

Die grundlegenden Begriffe der Ozeanographie sind in einem straffen Kapitel übersichtlich zusammengestellt. Die neuerliche Entdeckung von großen ozeanischen Zirkulationssystemen, die bis in sehr große Tiefen reichen, zeigt, daß schon lange bestehende Sachgebiete wie die Ozeanographie immer wieder eine neue entscheidende Ausgestaltung erfahren können. Ferner sei an die bedeutende Rolle erinnert, die die irdische Wasserhülle als dämpfendes Reservoir von Wärmeenergie oder wasserlöslichen Gasen (Kohlendioxyd) spielt. Physikalisch sehr reizvoll ist die folgende Darstellung der Oberflächen-Wellen des Meeres.

Besonders zu begrüßen sind schließlich die Abschnitte über die Gezeiten der Atmosphäre, der Ozeane und der festen Erde, die das Wesentliche in einer auch den Nicht-Spezialisten ansprechenden Form bringen. In den Lehrbüchern der Physik werden die Gezeiten doch kaum behandelt.

Der Hauptwert des vorliegenden Bandes liegt darin, daß er dem allgemein interessierten Benutzer die allgemeinen Probleme übersichtlich herausstellt, während der Spezialist durch reichhaltige Literaturangaben weitergeführt wird.

H. K. PARTZOLD

Handbuch der Physik. Hrsg. von S. FLÜGGE, Bd. L: Astrophysik III. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1959. VII, 601 S. u. 225 Fig., Gzl. DM 148.—

Die moderne Astrophysik erweist sich immer mehr als ein Teilgebiet der allgemeinen Physik, da wesentliche Teile von ihr sich mit dem Zustand der Materie unter extremen Bedingungen befassen. Dies wird besonders deutlich bei dem vorliegenden Band Astrophysik III, der das Sonnensystem zum Inhalt hat. Über die Hälfte des Umfangs ist allein der Sonne gewidmet. Die Fülle der physikalischen Erscheinungen, die ein so relativ einfaches physikalisches System bietet, wie es ein Gasball darstellt, der im wesentlichen nur aus zwei Elementen besteht, beeindruckt besonders. Man wird ferner an die Brücke erinnert, die die Plasmaphysik zwischen der Astrophysik und den Problemen der Kernfusion — einem Bereich der technischen Physik — schlägt.

Das erste Kapitel „The Photosphere of the Sun“ (L. GOLDBERG) gibt eine gedrängte Übersicht über die Erscheinungen in der obersten Sonnenschicht wie: Solarkonstante, das kontinuierliche Spektrum, das Fraunhofer-Spektrum — Beobachtung und Entstehung — und Modelle der Photosphäre.

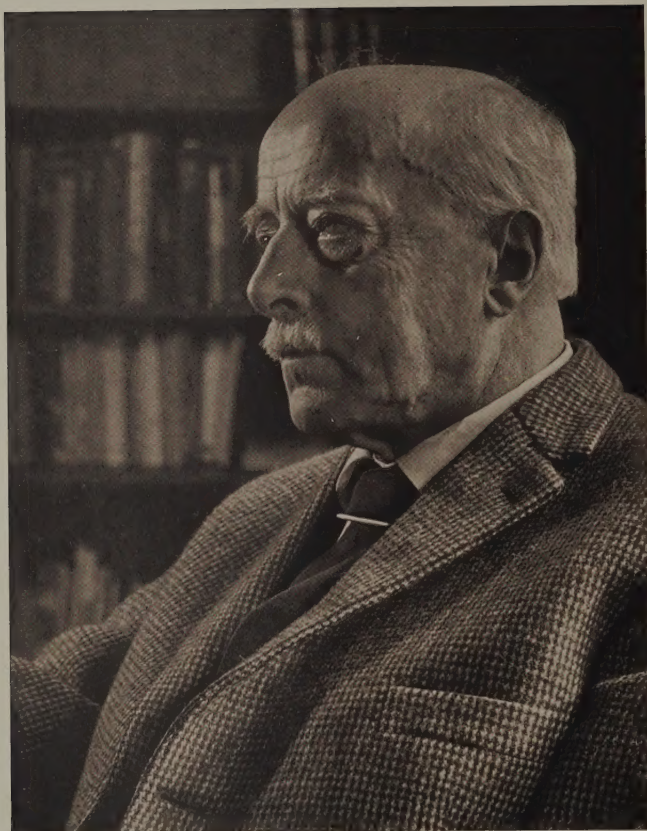
Der nachfolgende Abschnitt „Structure and Dynamics of the Solar Atmosphere“ (DE JAGER) stellt wohl eine der zur Zeit besten Darstellungen dieses außerordentlichen komplexen Problemkreises dar. An ihr wird deutlich, welche große Fortschritte in der letzten Zeit durch eine verbesserte oder neue Beobachtungstechnik (Spektrographen, Radiobeobachtungen) erzielt worden sind. Man spürt aber auch die Lücken, die erst jetzt durch Beobachtungen mittels Höhenraketen und künstlichen Erdsatelliten geschlossen werden können.

Der Rest des Bandes ist den Planeten, Kometen und Meteoriten gewidmet. Größere allgemeine Gesichtspunkte vermittelt der Beitrag „The Atmospheres of the Planets“ (H. CL. UREY). Es fällt auf, wie vieles noch vorerst hypothetisch bleiben muß, ehe entscheidende Beobachtungsdaten gewonnen werden können etwa durch den zukünftigen Einsatz von Meßraketen. Auch über die Physik des Inneren der Planeten kann der Abschnitt „Planetary Interiors“ (W. C. DE MARCUS) nur einige grundsätzliche Anschauungen vermitteln. Sehr interessant ist jedoch die wohl begründete Hypothese, daß die großen Planeten wahrscheinlich nur „kalte“ Kugeln aus vornehmlich Wasserstoff und Helium darstellen. Dagegen kann das Innere der mittleren Planeten wie das der Erde wohl erst theoretisch genauer erfaßt werden, wenn die Hochdruckphysik Daten über die bei festen Verbindungen unter extrem hohen Drücken auftretenden Phasenumwandlungen liefert.

In das Gebiet der Physik der extrem verdünnten Gas führt der Beitrag „Die Kometen“ (K. WURM). Die Kometenspektren sowie die Vorgänge bei der Bildung der Kometenschweife konnten erst neuerdings eine befriedigende Deutung finden. In „Meteors“ (F. C. WHIFFLE) ist besonders die Feststellung von Bedeutung für Probleme der radioaktiven Altersbestimmung, daß mit der modernen Radartechnik kaum Meteore beobachtet werden konnten, die interstellaren Ursprungs sind. Schließlich hat der kurze Abriß „Radio Echoes from the Sun, Moon and Planets“ (F. J. KERR) durch die kürzlich bei der Sonne und der Venus beobachteten Radarechos an neuer Aktualität gewonnen.

So reichhaltig der Inhalt des vorgelegten Bandes ist, so wäre eine kleine Ergänzung vielleicht wünschenswert, die die heutigen Theorien über die Bildung des Planetensystems sowie die Oberflächen der Planeten und Monde behandelt, so weit sie dem Fernrohr zugänglich sind. H. K. PARTZOLD

Diesem Heft liegt eine Beilage bei von der Firma Elima GmbH., Frankfurt/Main.



Phot. F. Eschen, Berlin

M. v. Lame

* 9. 10. 1879

† 24. 4. 1960